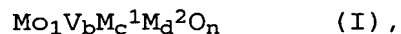


Preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propane

- 5 The present invention relates to a process for the preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propane with molecular oxygen at elevated temperatures over at least one multimetal oxide material of the formula I,

10



where

- 15  $\text{M}^1$  is Te and/or Sb,  
 $\text{M}^2$  is at least one of the elements from the group consisting of Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si and In,  
20 b is from 0.01 to 1,  
c is from > 0 to 1, preferably from 0.01 to 1,  
d is from > 0 to 1, preferably from 0.01 to 1, and  
n is a number which is determined by the valency and frequency of the elements other than oxygen in (I),  
25

whose X-ray diffraction pattern has reflections h, i and k whose peaks are at the diffraction angles  $(2\theta)$   $22.2 \pm 0.4^\circ$  (h),  $27.3 \pm 0.4^\circ$  (i) and  $28.2 \pm 0.4^\circ$  (k),

30

- the reflection h being the most intense reflection within the X-ray diffraction pattern and having a half-width of not more than  $0.5^\circ$ ,  
35 - the intensity  $P_i$  of the reflection i and the intensity  $P_k$  of the reflection k fulfilling the relationship  $0.65 \leq R \leq 0.85$ , where R is the intensity ratio defined by the formula

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

40

and

- the half-width of the reflection i and that of the reflection k each being  $\leq 1^\circ$ .  
45

## 2

Multimetal oxide materials which have a stoichiometry corresponding to the formula (I) are known (cf. for example EP-A 608838, EP-A 529853, JP-A 7-232071, JP-A 10-57813, JP-A 2000-37623, JP-A 10-36311, WO 00/29105, Proceedings ISO'99, 5 Rimini (Italy), Sept. 10-11, 1999, G. Centi and S. Perathoner Ed., SCI Pub. 1999, EP-A 767164, Catalysis Today 49 (1999), pages 141-153, EP-A 962253, Applied Catalysis A: General 194 to 195 (2000), pages 479 to 485, JP-A 11/169716, EP-A 895809, DE-A 19835247, DE-A 10029338, JP-A 8-57319, JP-A 10-28862, 10 JP-A 11-43314, JP-A 11-57479, WO 00/29106, JP-A 10-330343, JP-A 11-285637, JP-A 10-310539, JP-A 11-42434, JP-A 11-343261, JP-A 11-343262, WO 99/03825, JP-A 7-53448, JP-A 2000-51693, JP-A 11-263745 and the prior applications DE-A 10046672 and O.Z. 0050/52407).

15

In the prior art cited, multimetal oxide materials which have a stoichiometry (I) are recommended primarily as catalysts for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation and/or gas-phase ammoxidation of saturated hydrocarbons to  $\alpha,\beta$ -ethylenically 20 unsaturated carboxylic acids and/or their nitriles (e.g. propane  $\rightarrow$  acrylic acid).

25

The evaluated prior art also discloses that multimetal oxide materials which have a stoichiometry (I) occur in the form of two crystalline phases which differ from one another and are frequently referred to as i-phase and k-phase (cf. for example JP-A 11-43314, DE-A 10046672 and O.Z. 0050/52407). It is only recent investigations that have led to the discovery that the 30 X-ray diffraction pattern of the two phases has the reflection of strongest intensity at the peak position  $2\theta = 22.2 \pm 0.4^\circ$ . Moreover, the X-ray diffraction pattern of the i-phase, in contrast to the k-phase, contains a reflection with the peak position  $2\theta = 27.3 \pm 0.4^\circ$ , whereas the X-ray diffraction pattern of the k-phase, in contrast to the i-phase, contains a reflection 35 with the peak position  $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$ . Both phases additionally have a reflection with the peak position  $2\theta = 28.2 \pm 0.4^\circ$ .

40

According to WO 00/29106 and WO 00/29105, multimetal oxide materials having the stoichiometry (I) are suitable as catalysts for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation when they have a substantially amorphous structure which produces an X-ray diffraction pattern in the form of very broad reflections.

45

In contrast, EP-A 529853 and EP-A 608838 consider it necessary, both for use as catalysts for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propane to acrylic acid and for use as

## 3

catalysts for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propane to acrylonitrile, for multimetal oxide materials having the stoichiometry (I) to have a specific crystalline structure which produces an X-ray diffraction pattern in the form of very narrow reflections, among which the reflection at the 2 $\theta$  peak position of  $50.0 \pm 0.3^\circ$  is a structurally characteristic main diffraction peak. According to EP-A 529853 and EP-A 608838, further structurally characteristic main diffraction peaks are reflections at the 2 $\theta$  peak positions of  $22.1 \pm 0.3^\circ$ ,  $28.2 \pm 0.3^\circ$ ,  $36.2 \pm 0.3^\circ$  and  $45.2 \pm 0.3^\circ$ .

In contrast to EP-A 529853 and EP-A 608838, JP-A 11-169716 likewise requires a specific crystalline structure of multimetal oxide materials which likewise appears in the form of very narrow reflections in the X-ray diffraction pattern in order for multimetal oxide materials of the relevant composition to be capable of being put to a corresponding use, but, in addition to the reflections required in EP-A 529853 and in EP-A 608838, JP-A 11-169716 also considers the presence of reflections having 2 $\theta$  peak positions at  $9.0 \pm 0.3^\circ$ ,  $27.3 \pm 0.3^\circ$ ,  $29.2 \pm 0.3^\circ$  and  $35.4 \pm 0.3^\circ$  in the X-ray diffraction pattern as essential. JP-A 11-169716 considers in particular the simultaneous presence of the two reflections with 2 $\theta$  peak positions at  $28.2 \pm 0.3^\circ$  and  $27.3 \pm 0.3^\circ$  with balanced intensity as being necessary for a satisfactory ammoxidation catalyst performance, a sufficient propane conversion being attributed in particular to the reflection having a 2 $\theta$  peak position at  $27.3 \pm 0.3^\circ$  and a satisfactory selectivity of the acrylonitrile formation being attributed in particular to the reflection having a 2 $\theta$  peak position at  $28.2 \pm 0.3^\circ$ .

In Ammoxidation of propane over Mo-V-Nb-Te mixed oxide catalysts from Spillover and Migration of Surface on Catalysts, Ed. by Can Li and Quin Xin, Elsevier Science B.V. (1997), page 473 et seq., the inventors of JP-A 11-169716 furthermore explain that, in their speculative opinion, each of the two abovementioned reflections represents a crystal phase. The multimetal oxide material ideal as a catalyst is said to be a balanced intimate mixture of the two phases, one phase being responsible exclusively for the activation of the propane and the other phase being responsible for a selective conversion of the propane activated over the activating phase into acrylonitrile.

DE-A 19835247 supports the abovementioned view in that it states that the intensities of the X-ray reflections with the 2 $\theta$  peak positions at  $27.3 \pm 0.3^\circ$  and  $28.2 \pm 0.3^\circ$  must be within a specific

ratio range for a reasonable catalyst performance in the ammoxidation of propane to acrylonitrile.

EP-A 895809, which is a member of the patent family of  
5 DE-A 19835247, specifies multimetal oxide materials which have a stoichiometry corresponding to the formula (I) and which are obtainable by processes as also described in DE-A 19835247 as catalysts also suitable for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propane to acrylic acid.

10

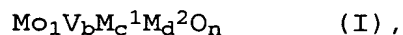
In comparison, JP-A 7-232071 discloses that substantially only multimetal oxide materials which have the stoichiometry (I) and are present only in the phase represented by the reflection with the 2 $\theta$  peak position at  $27.3 \pm 0.3^\circ$  are also suitable as catalysts  
15 for the heterogeneously catalyzed ammoxidation of propane to acrylonitrile.

JP-A 8-57319 discloses that Mo- and/or V-containing multimetal  
20 oxide materials can be activated by treatment with acid.

It is an object of the present invention, in view of the abovementioned prior art, to provide a process for the preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed  
25 gas-phase oxidation of propane with molecular oxygen at elevated temperatures over a multimetal oxide material as defined at the outset and of the formula (I), which shows that these multimetal oxide materials neither need be amorphous nor need contain fractions of a second phase in order to be suitable as catalysts  
30 for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propane with molecular oxygen at elevated temperatures to acrylic acid.

We have found that this object is achieved by a process for the preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed  
35 gas-phase oxidation of propane with molecular oxygen at elevated temperatures over at least one multimetal oxide material of the formula I

40



where

M<sup>1</sup> is Te and/or Sb,  
45 M<sup>2</sup> is at least one of the elements from the group consisting of Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si and In,

## 5

- b is from 0.01 to 1,  
c is from  $> 0$  to 1, preferably from 0.01 to 1,  
d is from  $> 0$  to 1, preferably from 0.01 to 1, and  
5 n is a number which is determined by the valency and frequency of the elements other than oxygen in (I),

whose X-ray diffraction pattern has reflections h, i and k whose peaks are at the diffraction angles  $(2\theta)$   $22.2 \pm 0.4^\circ$  (h),  $27.3 \pm$   
10  $0.4^\circ$  (i) and  $28.2 \pm 0.4^\circ$  (k),

- the reflection h being the most intense reflection within the X-ray diffraction pattern and having a half-width of not more than  $0.5^\circ$ ,  
15  
- the intensity  $P_i$  of the reflection i and the intensity  $P_k$  of the reflection k fulfilling the relationship  $0.65 \leq R \leq 0.85$ , where R is the intensity ratio defined by the formula

20

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

and

- 25 - the half-width of the reflection i and that of the reflection k each being  $\leq 1^\circ$ ,

wherein

- 30 the at least one multimetal oxide material (I) is one whose X-ray diffraction pattern has no reflection with the peak position  $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$ , i.e. is one which contains no k-phase.

- 35 The significance of the absence of the abovementioned reflection as evidence for the absence of k-phase had not yet been recognized in the prior application DE-A 10046672.

- Rather, the magnitude of the ratio R was regarded as  
40 substantially the only indicator of the phase composition. However, very recent results of investigations have shown that R can vary within a certain range even when pure i-phase is present.

- 45 According to the invention, preferably  $0.67 \leq R \leq 0.75$  and very particularly preferably R is from 0.70 to 0.75 or R is 0.72.

## 6

Surprisingly, it has been found that the multimetal oxide materials (I) to be used according to the invention have higher activity for the novel process and also result in higher selectivity with respect to the acrylic acid formation.

5

According to the invention, the use of multimetal oxide materials (I) where  $M^1$  is Te is preferred. Furthermore, multimetal oxide materials (I) which are advantageous for the novel process are those in which  $M^2$  is Nb, Ta, W and/or Ti. Preferably,  $M^2$  is Nb.

- 10 The stoichiometric coefficient b of the multimetal oxide active materials (I) to be used according to the invention is advantageously from 0.1 to 0.6. In a corresponding manner, the preferred range of the stoichiometric coefficient c is from 0.01 to 1 or from 0.05 to 0.4, and advantageous values of d are from
- 15 0.01 to 1 or from 0.1 to 0.6. Particularly advantageous multimetal oxide materials (I) to be used according to the invention are those in which the stoichiometric coefficients b, c and d are simultaneously in the abovementioned preferred ranges. Further stoichiometries suitable according to the invention are
- 20 those disclosed in the publications of the prior art cited at the outset, in particular in JP-A 7-53448.

- A specific process for the preparation of multimetal oxide materials (I) to be used according to the invention is disclosed,
- 25 for example, in JP-A 11-43314 and the prior application O.Z. 0050/52407, in which the relevant multimetal oxide materials (I) are recommended as catalysts for the heterogeneously catalyzed oxydehydrogenation of ethane to ethylene and as catalysts for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene to
- 30 acrylic acid.

- Accordingly, in a manner known per se and disclosed in most of the prior art publications cited (for example, also as described
- 35 in the prior application DE-A 10033121), a multimetal oxide material having the stoichiometry (I), which is a mixture of i-phase and other phases (e.g. k-phase), is first produced. In this mixture, the proportion of i-phase can then be increased, for example, by removing the other phases, for example the
- 40 k-phase, under the microscope or by washing the multimetal oxide material with suitable liquids. Suitable liquids of this type are, for example, aqueous solutions of organic acids, (for example oxalic acid, formic acid, acetic acid, citric acid and tartaric acid), inorganic acids (for example nitric acid),
- 45 alcohols and aqueous hydrogen peroxide solutions. Furthermore, JP-A 7-232071 also discloses a process for the preparation of

## 7

multimetal oxide materials (I) to be used according to the invention.

- In a less systematic manner, multimetal oxide materials (I) to be used according to the invention are obtainable by the preparation method published in DE-A 19835247. According to this, a very intimate, preferably finely divided, dry blend is produced from suitable sources of their elemental constituents and said dry blend is treated thermally at from 350 to 700°C or from 400 to 650°C or from 400 to 600°C. The thermal treatment can in principle be carried out under an oxidizing, reducing or inert atmosphere. A suitable oxidizing atmosphere is, for example, air, air enriched with molecular oxygen or air depleted in oxygen. Preferably, the thermal treatment is carried out under an inert atmosphere, for example under molecular nitrogen and/or noble gas. Usually, the thermal treatment is effected at atmospheric pressure (1 atm). Of course, the thermal treatment can also be carried out under reduced or superatmospheric pressure.
- 20 If the thermal treatment is carried out under a gaseous atmosphere, this may be either stationary or flowing. Altogether, the thermal treatment may take up to 24 hours or more.
- 25 The thermal treatment is preferably first carried out under an oxidizing (oxygen-containing) atmosphere (e.g. under air) at from 150 to 400°C or from 250 to 350°C. Thereafter, the thermal treatment is expediently continued under an inert gas at from 350 to 700°C or from 400 to 650°C or from 400 to 600°C. Of course, the thermal treatment can also be effected in a manner such that the catalyst precursor material is first tableted (if required after being powdered and, if required, with addition of from 0.5 to 2% by weight of finely divided graphite) before its thermal treatment and then subjected to the thermal treatment and subsequently converted into chips.

The thorough mixing of the starting compounds in the preparation of multimetal oxide materials (I) to be used according to the invention can be effected in dry or in wet form.

- 40 If it is effected in dry form, the starting compounds are expediently used in the form of finely divided powders and are subjected to the calcination (thermal treatment) after mixing and, if required, compaction.
- 45 Preferably, however, the thorough mixing is effected in wet form. Usually, the starting compounds are mixed with one another in the form of an aqueous solution and/or suspension. The aqueous

## 8

- material is then dried and is calcined after drying. Expediently, the aqueous material is an aqueous solution or an aqueous suspension. Preferably, the drying process is carried out immediately after the preparation of the aqueous mixture by
- 5 spray-drying (the outlet temperatures are as a rule from 100 to 150°C; the spray-drying can be carried out by the cocurrent or countercurrent method), which requires a particularly intimate dry blend, especially when the aqueous material to be spray-dried is an aqueous solution or suspension.
- 10
- Suitable sources of the elemental constituents for carrying out the above-described method for the preparation of the multimetal oxide materials (I) to be used according to the invention are all those which are capable of forming oxides and/or hydroxides on
- 15 heating (if necessary in air). Of course, oxides and/or hydroxides of the elemental constituents can themselves be concomitantly or exclusively used as such starting compounds.
- 20
- Sources of the element Mo which are suitable according to the invention are, for example, molybdenum oxides, such as molybdenum trioxide, molybdates, such as ammonium heptamolybdate tetrahydrate and molybdenum halides, such as molybdenum chloride.
- 25
- Suitable starting compounds of the element V which are to be concomitantly used according to the invention are, for example, vanadyl acetylacetonate, vanadates, such as ammonium metavanadate, vanadium oxides, such as vanadium pentoxide ( $V_2O_5$ ), vanadium halides, such as vanadium tetrachloride ( $VCl_4$ ), and
- 30 vanadium oxyhalides, such as  $VOCl_3$ . Other vanadium starting compounds which may be concomitantly used are those which contain the vanadium in the oxidation state +4.
- According to the invention, suitable sources of the element
- 35 tellurium are tellurium oxides, such as tellurium dioxide, metallic tellurium, tellurium halides, such as  $TeCl_2$ , and also telluric acids, such as orthotelluric acid  $H_6TeO_6$ .
- Advantageous antimony starting compounds are antimony halides,
- 40 such as  $SbCl_3$ , antimony oxides, such as antimony trioxide ( $Sb_2O_3$ ), antimoninic acids, such as  $HSb(OH)_6$ , and also antimony oxide salts, such as antimony oxide sulfate  $(SbO)_2SO_4$ .
- 45
- Niobium sources suitable according to the invention are, for example, niobium oxides, such as niobium pentoxide ( $Nb_2O_5$ ), niobium oxyhalides, such as  $NbOCl_3$ , niobium halides, such as  $NbCl_5$ , and also complex compounds of niobium and organic



## 9

carboxylic acids and/or dicarboxylic acids, e.g. oxalates and alcoholates. The Nb-containing solutions used in EP-A 895 809 are of course also suitable as a niobium source.

- 5 Regarding all other possible elements  $M^2$ , their halides, nitrates, formates, oxalates, acetates, carbonates and/or hydroxides, are starting compounds which are particularly suitable according to the invention. Suitable starting compounds are often also their oxo compounds, such as tungstates or the acids derived therefrom.
- 10 Frequently, ammonium salts, too, are used as starting compounds.

- Other suitable starting compounds for the preparation of the novel multimetal oxide materials (I) are polyanions of the Anderson type, as described, for example, in Polyhedron 6, No. 2
- 15 (1987), 213-218. A further suitable literature source for polyanions of the Anderson type is Kinetics and Catalysis 40, No. 3 (1999), 401 to 404.

- 20 Other polyanions suitable as starting compounds are, for example, those of the Dawson or Keggin type. Starting compounds which are preferably used according to the invention are those which are converted into their oxides at elevated temperatures, either in the presence or in the absence of oxygen, possibly with
- 25 liberation of gaseous compounds.

- The multimetal oxide materials (I) obtainable as described and to be used according to the invention can be used as such [for example as powder or after tableting of the powder (frequently
- 30 with addition of from 0.5 to 2% by weight of finely divided graphite) and subsequent conversion into chips] or in the form of moldings for the novel process. The catalyst bed may be a fixed bed, a moving bed or a fluidized bed.

- 35 The shaping to give moldings can be effected, for example, by application to a support, as described in the prior application DE-A 10051419.

- 40 The supports to be used for the multimetal oxide materials (I) to be used according to the invention are preferably chemically inert, i.e. they substantially do not participate in the course of the catalytic gas-phase oxidation of propane to acrylic acid, which is catalyzed by the multimetal oxide active materials to be
- 45 used according to the invention.

## 10

According to the invention, particularly suitable materials for the supports are alumina, silica, silicates, such as clay, kaolin, steatite, pumice, aluminum silicate and magnesium silicate, silicon carbide, zirconium dioxide and thorium dioxide.

5

The surface of the support may be either smooth or rough. Advantageously, the surface of the support is rough since pronounced surface roughness generally results in greater adhesive strength of the active material coat applied.

10

Frequently, the surface roughness  $R_z$  of the support is from 5 to 200  $\mu\text{m}$ , often from 20 to 100  $\mu\text{m}$  (determined according to DIN 4768, Sheet 1, using a Hommel tester for DIN-ISO measured surface variables, from Hommelwerke, Germany).

15

Furthermore, the support material may be porous or nonporous. The support material is expediently nonporous (total volume of the pores  $\leq 1\%$  by volume, based on the volume of the support).

20

The thickness of the active oxide material coat present on the novel coated catalysts is usually from 10 to 1 000  $\mu\text{m}$ . However, it may also be from 50 to 700  $\mu\text{m}$ , from 100 to 600  $\mu\text{m}$  or from 150 to 400  $\mu\text{m}$ . Other possible coat thicknesses are from 10 to 500  $\mu\text{m}$ ,

25 from 100 to 500  $\mu\text{m}$  or from 150 to 300  $\mu\text{m}$ .

In principle, any desired geometries of the supports are suitable for the novel process. Their longest dimension is as a rule from 1 to 10 mm. However, spheres or cylinders, in particular hollow cylinders, are preferably used as supports. Advantageous diameters for spherical supports are from 1.5 to 4 mm. If cylinders are used as supports, their length is preferably from 2 to 10 mm and their external diameter preferably from 4 to 10 mm.

30

In the case of rings, the wall thickness is moreover usually from 1 to 4 mm. Annular supports suitable according to the invention may also have a length of from 3 to 6 mm, an external diameter of from 4 to 8 mm and a wall thickness of from 1 to 2 mm. However, a support ring geometry of 7 mm x 3 mm x 4 mm or of 5 mm x 3 mm x 2 mm (external diameter x length x internal diameter) is also

35

40

possible.

The preparation of coated catalysts to be used according to the invention can be carried out in a very simple manner by preforming oxide materials to be used according to the invention and of the formula (I), converting them into a finely divided form and finally applying them to the surface of the support with the aid of a liquid binder. For this purpose, the surface of the

45

## 11

support is moistened in a very simple manner with the liquid binder, and a coat of the active material is caused to adhere to the moistened surface by bringing into contact with finely divided active oxide material of the formula (I). Finally, the coated support is dried. Of course, the process can be repeated periodically in order to obtain a greater coat thickness. In this case, the coated parent body becomes a new support, etc.

The fineness of the catalytically active oxide material of the formula (I) which is to be applied to the surface of the support is of course adapted to the desired coat thickness. For the coat thickness range from 100 to 500  $\mu\text{m}$ , suitable active material powders are, for example, those in which at least 50% of the total number of powder particles pass through a sieve of mesh size from 1 to 20  $\mu\text{m}$  and whose numerical proportion of particles having a longest dimension above 50  $\mu\text{m}$  is less than 10%. As a rule, the distribution of the longest dimensions of the powder particles corresponds to a Gaussian distribution as a result of the preparation. Frequently, the particle size distribution is as follows:

D ( $\mu\text{m}$ )	1	1.5	2	3	4	6	8	12	16	24	32
x	80.5	76.3	67.1	53.4	41.6	31.7	23	13.1	10.8	7.7	4
y	19.5	23.7	32.9	46.6	58.4	68.3	77	86.9	89.2	92.3	96

D ( $\mu\text{m}$ )	48	64	96	128
x	2.1	2	0	0
y	97.9	98	100	100

Here:

D = diameter of the particle,

x = the percentage of the particles whose diameter is  $\geq D$

and

y = the percentage of the particles whose diameter is  $< D$ .

In order to carry out the coating process described on an industrial scale, it is advisable, for example, to use the principle disclosed in DE-A 2909671 and that disclosed in DE-A 10051419, i.e. the supports to be coated are initially taken in a preferably inclined (the angle of inclination is as a rule

## 12

$\geq 0^\circ$  and  $\leq 90^\circ$ , generally  $\geq 30^\circ$  and  $\leq 90^\circ$ ; the angle of inclination is the angle of the central axis of the rotating container relative to the horizontal) rotating container (for example a rotating pan or coating drum). The rotating container transports the supports, which, for example, are spherical or cylindrical, under two metering apparatuses arranged a specific distance apart. The first of the two metering apparatuses expediently corresponds to a nozzle (for example an atomizer nozzle operated using compressed air), through which the supports rolling in the rotating pan are sprayed with the liquid binder and moistened in a controlled manner. The second metering apparatus is located outside the atomization cone of the liquid binder sprayed in and serves for supplying the finely divided oxidic active material (for example via a vibrating conveyor or a powder screw). The support spheres moistened in a controlled manner take up the active material powder supplied which is compacted into a cohesive coat by the rolling movement on the outer surface of the support, which, for example, is cylindrical or spherical.

20

If required, the support thus provided with a base coat passes through the spray nozzles again in the course of the subsequent revolution and is moistened thereby in a controlled manner in order to be able to take up a further coat of finely divided oxidic active material in the course of further movement, etc. (intermediate drying is as a rule not necessary). Finely divided oxidic active material and liquid binder are generally fed in continuously and simultaneously.

30

The removal of the liquid binder can be effected after coating is complete, for example by the action of hot gases, such as  $N_2$  or air. It is noteworthy that the coating process described results in both completely satisfactory adhesion of the successive coats to one another and of the base coat to the surface of the support.

What is important for the coating method described above is that the moistening of the support surface to be coated is carried out in a controlled manner. Briefly, this means that the support surface is expediently moistened in such a way that it has adsorbed liquid binder but no liquid phase as such is visible on the support surface. If the support surface is too moist, the finely divided catalytically active oxide material agglomerates into separate agglomerates instead of being adsorbed onto the

45

## 13

surface. Detailed information in this context is to be found in DE-A 2909671 and DE-A 10051419.

5 The abovementioned final removal of the liquid binder used can be carried out in a controlled manner, for example by evaporation and/or sublimation. In the simplest case, this can be effected by the action of hot gases of corresponding temperature (frequently from 50 to 300°C, often 150°C). However, it is possible to effect only preliminary drying by the action of hot gases. The final  
10 drying can then be carried out, for example, in a drying oven of any desired type (for example a belt drier) or in the reactor. The temperature acting should not be above the calcination temperature used for the preparation of the oxidic active material. Of course, the drying can also be carried out  
15 exclusively in a drying oven.

Regardless of the type and geometry of the support, the following may be used as binders for the coating process: water, monohydric  
20 alcohols, such as ethanol, methanol, propanol and butanol, polyhydric alcohols, such as ethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol or glycerol, monobasic or polybasic organic carboxylic acids, such as propionic acid, oxalic acid, malonic acid, glutaric acid or maleic acid, amino alcohols, such as  
25 ethanolamine or diethanolamine, and monofunctional or polyfunctional organic amides, such as formamide. Other advantageous binders are solutions consisting of from 20 to 90% by weight of water and from 10 to 80% by weight of an organic compound which is dissolved in water and whose boiling point or  
30 sublimation temperature at atmospheric pressure (1 atm) is > 100°C, preferably > 150°C. Advantageously, the organic compound is selected from the above list of possible organic binders. The organic content of abovementioned aqueous binder solutions is preferably from 10 to 50, particularly preferably from 20 to 30,  
35 % by weight. Other suitable organic components are monosaccharides and oligosaccharides, such as glucose, fructose, sucrose or lactose, and polyethylene oxides and polyacrylates.

What is important is that the preparation of coated catalysts  
40 suitable according to the invention can be carried out not only by application of the prepared, finely milled active oxide materials of the formula (I) to the moistened support surface.

Rather, instead of the active oxide material, a finely divided  
45 precursor material thereof can also be applied to the moistened support surface (using the same coating process and binder) and

## 14

the calcination can be carried out after drying of the coated support.

5 A suitable finely divided precursor material of this type is, for example, that material which is obtainable by first producing a very intimate, preferably finely divided, dry blend from the sources of the elemental constituents of the desired active oxide material of the formula (I) (for example by spray-drying an aqueous suspension or solution of the sources) and subjecting  
10 this finely divided dry blend (if necessary after tableting with addition of from 0.5 to 2% by weight of finely divided graphite) to a thermal treatment at from 150 to 350°C, preferably from 250 to 350°C, under an oxidizing (oxygen-containing) atmosphere (e.g. under air) for a few hours and finally subjecting it, if  
15 required, to milling.

After the coating of the supports with the precursor material, calcination is then preferably carried out under an inert gas  
20 atmosphere (all other atmospheres are also suitable) at from 360 to 700°C or from 400 to 650°C or from 400 to 600°C.

Of course, the shaping of multimetal oxide materials (I) which may be used according to the invention can also be carried out by  
25 extrusion and/or tableting of both finely divided multimetal oxide material (I) and finely divided precursor material of a multimetal oxide material (I).

Suitable geometries are spheres, solid cylinders and hollow  
30 cylinders (rings). The longest dimension of the abovementioned geometries is as a rule from 1 to 10 mm. In the case of cylinders, their length is preferably from 2 to 10 mm and their external diameter preferably from 4 to 10 mm. In the case of rings, the wall thickness is moreover usually from 1 to 4 mm.  
35 Annular unsupported catalysts suitable according to the invention may also have a length of from 3 to 6 mm, an external diameter of from 4 to 8 mm and a wall thickness of from 1 to 2 mm. However, an unsupported catalyst in annular form may also have a geometry of 7 mm x 3 mm x 4 mm or of 5 mm x 3 mm x 2 mm (external diameter  
40 x length x internal diameter).

For the novel process, suitable geometries of the multimetal oxide active materials (I) to be used are of course also all  
45 those in DE-A 10101695.

## 15

According to the invention, it is important that the multimetal oxide materials (I) to be used according to the invention have an X-ray diffraction pattern (always based on  $\text{CuK}\alpha$  radiation in this document) which has reflections h, i and k whose peaks are at the  
5 diffraction angles ( $2\theta$ )  $22.2 \pm 0.4^\circ$  (h),  $27.3 \pm 0.4^\circ$  (i) and  $28.2 \pm 0.4^\circ$  (k),

10 - the reflection h being the most intense reflection within the X-ray diffraction pattern and having a half-width of not more than  $0.5^\circ$ ,

15 - the intensity  $P_i$  of the reflection i and the intensity  $P_k$  of the reflection k fulfilling the relationship  $0.65 \leq R \leq 0.85$ , where R is the intensity ratio defined by the formula

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

and

20 - the half-width of the reflection i and that of the reflection k each being  $\leq 1^\circ$ .

At the same time, the X-ray diffraction pattern should have no  
25 reflection with the peak position  $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$ .

In this document, the definition of the intensity of a reflection in the X-ray diffraction pattern is based on the definition set out in DE-A 19835247 and that in DE-A 10051419 and DE-A 10046672.  
30

This means that, if  $A^1$  is the peak of a reflection 1 and  $B^1$  is the nearest pronounced minimum (minima having reflection shoulders are not taken into account) to the left of the peak  $A^1$ , in the  
35 line of the X-ray diffraction pattern when viewed along the intensity axis perpendicular to the  $2\theta$  axis, and, in a corresponding manner,  $B^2$  is the nearest pronounced minimum to the right of the peak  $A^1$  and  $C^1$  is the point at which a straight line drawn from the peak  $A^1$  perpendicular to the  $2\theta$  axis intersects a  
40 straight line connecting the points  $B^1$  and  $B^2$ , then the intensity of the reflection 1 is the length of the linear intercept  $A^1C^1$  which extends from the peak  $A^1$  to the point  $C^1$ . The expression minimum denotes a point at which the slope of a tangent to the curve in a base region of the reflection 1 changes from a  
45 negative value to a positive value or a point at which the slope tends to zero, the coordinates of the  $2\theta$  axis and of the intensity axis being used for specifying the slope.

## 16

In this document, the half-width is, in a corresponding manner, the length of the linear intercept between the two intersection points  $H^1$  and  $H^2$  if a line parallel to the  $2\theta$  axis is drawn in the middle of the linear intercept  $A^1C^1$ , where  $H^1$  and  $H^2$  are the  
5 respective first intersection point of this parallel line with the line, as defined above, of the X-ray diffraction pattern to the left and right of  $A^1$ .

10 An exemplary procedure for determining half-width and intensity is also shown in figure 6 in DE-A 10046672.

In addition to reflections h, i and k, the X-ray diffraction pattern of the advantageous multimetal oxide materials (I) to be  
15 used according to the invention also contains, as a rule, further reflections whose peaks are at the following diffraction angles ( $2\theta$ ):

$$9.0 \pm 0.4^\circ (l),$$

20

$$6.7 \pm 0.4^\circ (o) \text{ and}$$

$$7.9 \pm 0.4^\circ (p).$$

25 It is advantageous if the X-ray diffraction pattern of the catalytically active oxide materials of the formula (I) additionally contains a reflection whose peak is at the following diffraction angle ( $2\theta$ ):

30

$$45.2 \pm 0.4^\circ (q).$$

Frequently, the X-ray diffraction pattern of multimetal oxide active materials (I) also contains the reflections  $29.2 \pm 0.4^\circ$  (m)  
35 and  $35.4 \pm 0.4^\circ$  (n).

If the intensity 100 is assigned to the reflection h, it is advantageous according to the invention if the reflections i, l, m, n, o, p and q have the following intensities on the same  
40 intensity scale:

i: from 5 to 95, frequently from 5 to 80, in some cases from 10 to 60;

45

l: from 1 to 30;



17

m: from 1 to 40;

n: from 1 to 40;

5

o: from 1 to 30;

p: from 1 to 30 and

10

q: from 5 to 60.

If the X-ray diffraction pattern contains any of the abovementioned additional reflections, the half-width thereof is as a rule  $\leq 1^\circ$ .

15

All data in this document which are based on an X-ray diffraction pattern relate to an X-ray diffraction pattern produced using Cu-K $\alpha$  radiation (Siemens diffractometer Theta-Theta D-5000, tube voltage: 40 kV, tube current: 40 mA, aperture V20 (variable), collimator V20 (variable), secondary monochromator (0.1 mm), detector aperture (0.6 mm), measuring interval ( $2\theta$ ):  $0.02^\circ$ , measuring time per step: 2.4 s, detector: scintillation counter).

25 The specific surface area of multimetal oxide materials (I) to be used according to the invention is often from 1 to 30 m<sup>2</sup>/g (BET surface area, nitrogen).

30 Otherwise, the novel process can be carried out in the same way as the procedures described in EP-A 608838, WO 00/29106 and JP-A 10-36311. For example, air, air enriched with oxygen or depleted in oxygen or pure oxygen may be used as a source of the required molecular oxygen.

35 The novel process is advantageous particularly when the reaction gas starting mixture contains no noble gas, in particular no helium, as inert diluent gas. Otherwise, the reaction gas starting mixture may of course comprise inert diluent gases, e.g. N<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub>, in addition to propane and molecular oxygen. Steam  
40 as a component of the reaction gas mixture is advantageous according to the invention.

This means that the reaction gas starting mixture with which the novel multimetal oxide active material is to be loaded at  
45 reaction temperatures of, for example, from 200 to 550°C or from

## 18

230 to 480°C or from 300 to 440°C may have, for example, the following composition:

- 5           from 1 to 15, preferably from 1 to 7, % by volume of propane,  
          from 44 to 99% by volume of air and  
          from 0 to 55% by volume of steam.

- 10 Steam-containing reaction gas starting mixtures are preferred.

Other possible compositions of the reaction gas starting mixture are:

- 15           from 70 to 95% by volume of propane,  
          from 5 to 30% by volume of molecular oxygen and  
          from 0 to 25% by volume of steam.

- 20 Of course, a product gas mixture which does not consist exclusively of acrylic acid is obtained in the novel process. Rather, in addition to unconverted propane, the product gas mixture contains secondary components, such as propene, acrolein, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, acetic acid, propionic acid, etc., from which the acrylic acid must be separated off.

- 25 This can be effected in the manner known from the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene to acrylic acid.

- 30 This means that the acrylic acid present can be taken up from the product gas mixture by absorption with water or by absorption with a high-boiling inert hydrophobic organic solvent (for example a mixture of diphenyl ether and diphenyl, which may also contain additives, such as dimethyl phthalate). The resulting  
35 mixture of absorbent and acrylic acid can then be worked up in a manner known per se by rectification, extraction and/or crystallization to give the pure acrylic acid. Alternatively, the basic separation of the acrylic acid from the product gas mixture can also be effected by fractional condensation, as described,  
40 for example, in DE-A 19 924 532.

- The resulting aqueous acrylic acid condensate can then be further purified, for example, by fractional crystallization (for example suspension crystallization and/or layer crystallization).

45

## 19

The residual gas mixture remaining during the basic separation of the acrylic acid contains in particular unconverted propane. This can be separated from the residual gas mixture, for example by fractional rectification under superatmospheric pressure, and  
5 then recycled to the novel gas-phase oxidation. However, it is more advantageous to bring the residual gas into contact (for example by passing it through) with a hydrophobic organic solvent capable of preferentially absorbing the propane, in an extraction apparatus.

10

By subsequent desorption and/or stripping with air, the absorbed propane can be liberated again and can be recycled to the novel process. In this way, economical overall propane conversions can be achieved. Propene formed as a secondary component is as a rule  
15 not separated from the propane and is circulated with it.

20

It is surprising according to the invention that, with the use of multimetal oxide materials to be used according to the invention and having the stoichiometry (I) as catalysts for the gas-phase catalytic oxidation of propane to acrylic acid, the i-phase and not the k-phase and not a simultaneous presence of i-phase and k-phase is of decisive importance, in contrast to the opinion held in the prior art. What is also unexpected is that, when used  
25 as catalysts for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propane to acrylic acid, multimetal oxide materials (I) present in the i-phase have higher activity than if they are present in the k-phase. The higher selectivity with respect to the acrylic acid formation is also surprising.

30

Furthermore surprising is that the multimetal oxide materials (I) to be used according to the invention have satisfactory stability when they are used as catalysts for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidations of propane to acrylic acid.

35

Of course, the multimetal oxide materials (I) to be used according to the invention can also be used in the novel process in a form diluted with finely divided, for example colloidal, materials, such as silica, titanium dioxide, alumina, zirconium  
40 oxide or niobium oxide.

45

The dilution mass ratio may be up to 9 (diluent) : 1 (active material), i.e. possible dilution mass ratios are, for example, 6 (diluent) : 1 (active material) and 3 (diluent) : 1 (active material). The diluents can be incorporated before and/or after the calcination. If the incorporation is effected before the calcination, the diluent must be chosen so that it is

## 20

substantially retained as such during the calcination. This is generally true, for example, in the case of oxides calcinated at correspondingly high temperatures.

- 5 The multimetal oxide materials to be used according to the invention are also suitable as catalysts for the gas-phase catalytic oxidative preparation of methacrylic acid from its C<sub>4</sub> precursors, e.g. n-butane or isobutane.
- 10 The multimetal oxide materials (I) to be used according to the invention are also suitable for the gas-phase catalytic oxidation of acrolein and of propene to acrylic acid and of methacrolein and other C<sub>4</sub> precursors, e.g. isobutene or isobutane, to
- 15 methacrylic acid. Of course, they are also suitable for gas-phase catalytic ammoxidation of propene and/or propane to acrylonitrile. Catalysts consumed in the novel process can be regenerated repeatedly by loading with oxygen-containing gases, for example air or air depleted in oxygen or enriched with
- 20 oxygen, to which steam may also have been added, at temperatures  $\leq$  reaction temperature.

## Examples

## 25 A) Preparation of catalysts

## a) Comparison

- 30 1. 706.2 g of ammonium heptamolybdate hydrate having an MoO<sub>3</sub> content of 81.53% by weight (ideal composition: (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, from Starck) were dissolved, with stirring, in 6 000 ml of water which was at 80°C. While maintaining the 80°C, first 141.0 g of ammonium metavanadate (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content of
- 35 77.4% by weight, ideal composition: NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, from G. f. E. Nürnberg) and then 211.28 g of telluric acid (99% by weight of H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>, from Fluka) were added in succession, with further stirring, to the resulting clear colorless solution. A
- 40 solution A was obtained. The solution A was allowed to cool to 30°C. An aqueous niobium oxalate solution consisting of 221.28 g of niobium oxalate (from H.C. Starck, Goslar, Germany, Nb content = 20.1% by weight) and 2 000 ml of water at 30°C was added, with further stirring and while
- 45 maintaining the 30°C, to the clear red solution A cooled to 30°C.

## 21

The mixture obtained was dried in a spray drier (apparatus from Niro, DE,  $T_{in} = 350^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{out} = 105^{\circ}\text{C}$ ). 150 g of the resulting solid were heated from  $25^{\circ}\text{C}$  to  $275^{\circ}\text{C}$  at a heating rate of  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  in a rotary sphere oven according to figure 1 (quartz glass sphere having an internal volume of 1 liter; 1 = oven housing, 2 = rotating flask, 3 = heated space, 4 = nitrogen/air stream) under air (10 l/h). Immediately thereafter, heating was effected from  $275^{\circ}\text{C}$  to  $650^{\circ}\text{C}$  at a heating rate of  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  under a stream of molecular nitrogen (10 l(S.T.P.)/h) and the mixture was kept at this temperature under the nitrogen stream for 6 hours. It was then left to cool to  $25^{\circ}\text{C}$  while maintaining the nitrogen stream.

The calcined black material M had the chemical composition  $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.33}\text{Te}_{0.14}\text{Nb}_{0.11}\text{O}_x$ . The associated X-ray diffraction pattern is shown in figure 2. It shows a mixture of i-phase and k-phase. The ratio R is 0.35.

The calcined material was milled in a Retsch mill (centrifugal mill, type ZM 100, from Retsch, Germany) (particle size  $\leq 0.12\text{ mm}$ ).

75 g of the resulting powder were applied to 162 g of spherical supports having a diameter of 2.2 - 3.2 mm ( $R_z = 45\text{ }\mu\text{m}$ , support material = steatite from Ceramtec, Germany, total pore volume of the support  $\leq 1\%$  by volume, based on the total support volume). For this purpose, the support was initially taken in a coating drum having an internal volume of 2 l (angle of inclination of the central axis of the drum relative to the horizontal =  $30^{\circ}$ ). The drum was rotated at 25 revolutions per minute. About 30 ml of a mixture of glycerol and water (glycerol : water weight ratio = 1 : 3) was sprayed onto the support via an atomizer nozzle operated with 300 l(S.T.P.)/h of compressed air over 60 minutes. The nozzle was installed in such a way that the spray cone wet the supports transported in the drum by metal driver plates to the uppermost point of the inclined drum, in the upper half of the rolling zone. The finely divided active material powder was introduced into the drum via a powder screw, the point of addition of the powder being within the rolling zone or below the spray cone. By periodic repetition of wetting and powder metering, the support provided with the base coat itself became the support in the subsequent period.

45

## 22

After coating was complete, the coated support was dried for 16 hours at 120°C in a through-circulation drying oven (from Binder, Germany, internal volume 53 l). Glycerol was removed by a subsequent two-hour heat treatment at 150°C under air. A comparative coated catalyst Sa was obtained.

## b) Comparison

128.0 g of ammonium metavanadate ( $V_2O_5$  content of 77.4% by weight, ideal composition:  $NH_4VO_3$ , from G. f. E. Nürnberg) were dissolved at 80°C in 2 925 ml of water in a stainless steel container. The resulting yellowish clear solution was cooled to 60°C. Thereafter, 304.5 g of telluric acid (99% by weight of  $H_6TeO_6$ , from Fluka) and 585.0 g of ammonium heptamolybdate (81.53% by weight of  $MoO_3$ , from Starck, ideal composition:  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ) were added in succession to this solution while stirring and while maintaining the 60°C. The resulting deep red solution A was cooled to 30°C. Separately therefrom, in a second stainless steel container, 69.6 g of niobic acid (Nb content 48.6% by weight, from Starck), together with 343.5 g of oxalic acid dihydrate, were dissolved at 60°C in 750 ml of water. The resulting solution B was cooled to 30°C. The solutions A and B were combined at 30°C, the solution B being stirred into the solution A. The addition was effected over a period of 3 minutes. An orange-red suspension formed. This suspension was then spray-dried (spray tower from Nipolosa; the temperature of the receiver was kept at 30°C,  $T_{in} = 330^\circ C$ ,  $T_{out} = 110^\circ C$ ; duration of drying: 2 h). The resulting spray-dried material was a homogeneous olive-green powder.

100 g of the spray-dried powder were calcined in a rotary sphere oven according to figure 1. For this purpose, heating was first effected linearly in the course of 27.5 minutes, under an air stream of 50 l(S.T.P.)/h, from 25°C to 275°C and this temperature was maintained for 1 hour while maintaining the air stream. Thereafter, the air stream was replaced by a nitrogen stream of 50 l(S.T.P.)/h and heating was effected in the course of 32.5 minutes linearly from 275°C to 600°C. This temperature and the nitrogen stream were maintained for 2 hours. Finally, cooling to 25°C was effected by leaving to stand while maintaining the nitrogen stream. The calcined material was then milled in a Retsch mill (centrifugal mill, type ZM 100, from Retsch, Germany) (particle size  $\leq 0.12$  mm). A black powder having the chemical composition  $Mo_{1.0}V_{0.33}Te_{0.41}Nb_{0.11}O_x$  resulted. The associated X-ray

## 23

diffraction pattern is shown in figure 3 ( $R = 0$ ). It shows substantially pure k-phase. A comparative coated catalyst Sb was prepared as in a) using 75 g of the powder.

## 5 c) According to the invention

First, 230 g of the black calcined material M from a) were prepared. These were added at 70°C to 2 300 g of a 10% strength by weight aqueous nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) and the suspension obtained was stirred for 7 hours while maintaining the 70°C. Cooling to 25°C was then effected. The solid present in the black suspension was separated from the aqueous phase by filtration, washed nitrate-free with water and then dried overnight in a through-circulation drying oven at 120°C. Of the 230 g used, 181.4 g (= 78.7% by weight) remained after the treatment described above. Chemical analysis of the solid obtained gave the composition  $\text{Mo}_1\text{V}_{0.26}\text{Te}_{0.09}\text{Nb}_{0.14}\text{O}_x$ . The associated X-ray diffraction pattern is shown in figure 4. It shows exclusively i-phase. The ratio R is 0.74.

The dried material was then milled as in a) in a Retsch mill (particle size  $\leq 0.12$  mm) and was processed as in a) to give a coated catalyst Sc to be used according to the invention.

## d) According to the invention

A coated catalyst Sd was prepared as described under c). Instead of 10% strength by weight aqueous nitric acid, however, a 20% strength by weight aqueous nitric acid was used. The associated X-ray diffraction pattern is shown in figure 5. It shows exclusively i-phase. The ratio R is 0.74.

## 35 e) According to the invention

A coated catalyst Se was prepared as described under c). Instead of 10% strength by weight aqueous nitric acid, however, a 30% strength by weight aqueous nitric acid was used. The associated X-ray diffraction pattern is shown in figure 6. It shows exclusively i-phase. The ratio R is 0.73.

## 24

## B) Testing of the catalysts

5 A V2A stainless steel reaction tube (length = 140 cm, external diameter = 60 mm, internal diameter = 8.5 mm) was loaded with each of the coated catalysts from A). The loading length was chosen as 52 cm. A preliminary 30 cm long bed of steatite beads (diameter: 2.2 - 3.2 mm, Ceramtec) served for warming up the reaction gas starting mixture. The reaction tube was finally filled with the same steatite beads after the catalyst zone. The reaction tube was heated from the outside over its entire length by means of electrical heating mats. The mat temperature was chosen at 340°C. The reaction was carried out at a pressure of 2 bar absolute and with a residence time (based on the catalyst bed) of 2.4 seconds using a feed (reaction gas starting mixture) having the molar composition propane:air:water = 1:15:14. The results listed in the table were obtained depending on the coated catalyst used. C [mol %] = propane conversion in a single pass through the reaction tube. S [mol %] = selectivity with respect to the acrylic acid formation in a single pass through the reaction tube.

Table

Coated catalyst	C [mol %]	S [mol %]
Sa	12	40
Sb	5	12
Sc	18	69
Sd	28	72
Se	24	67



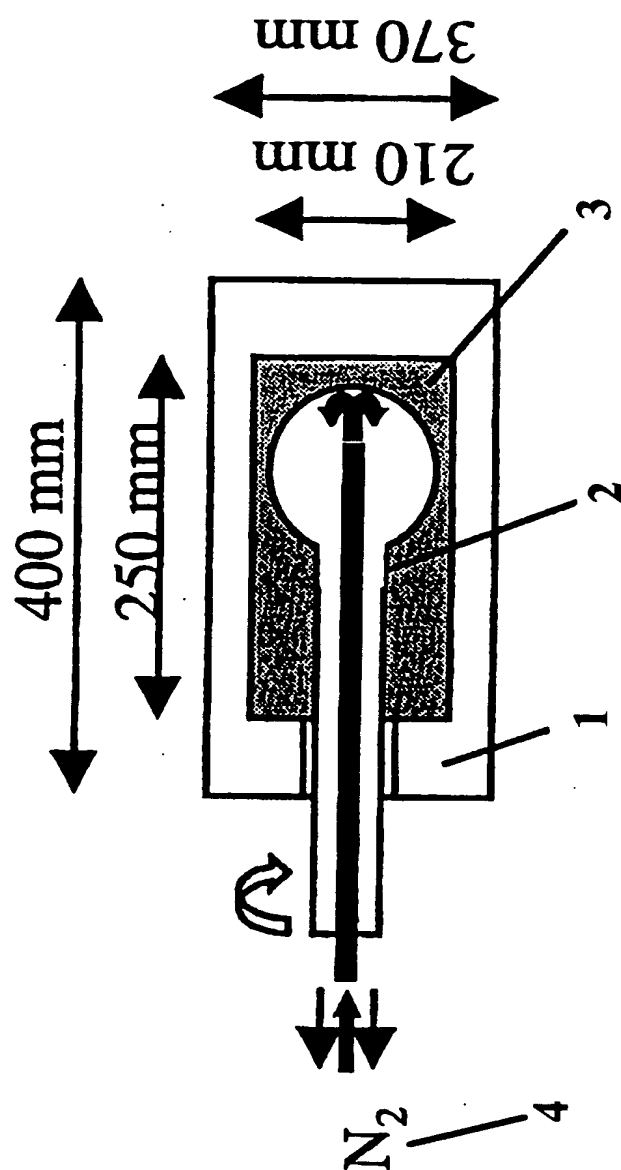


Fig. 1

Fig. 2

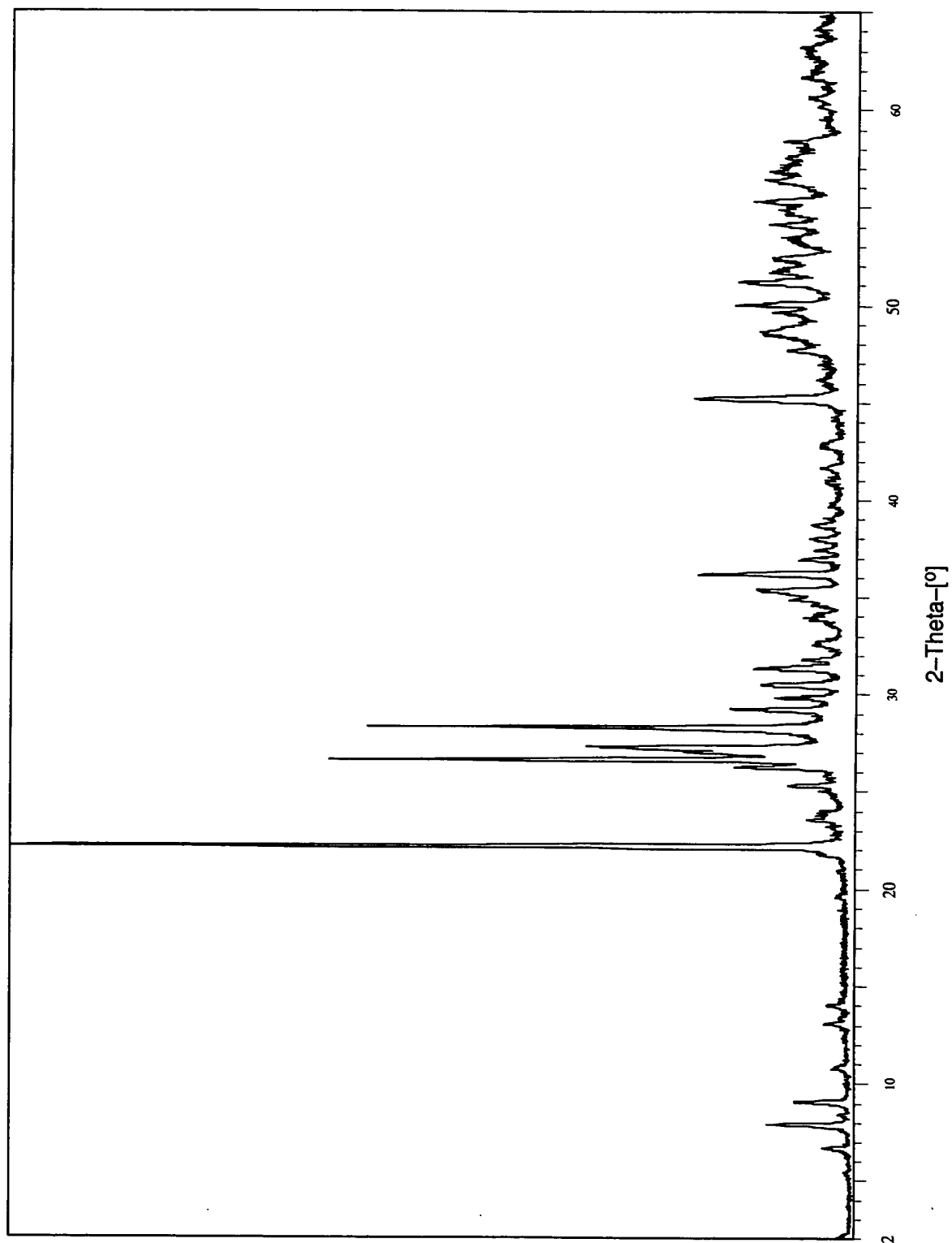


Fig. 3

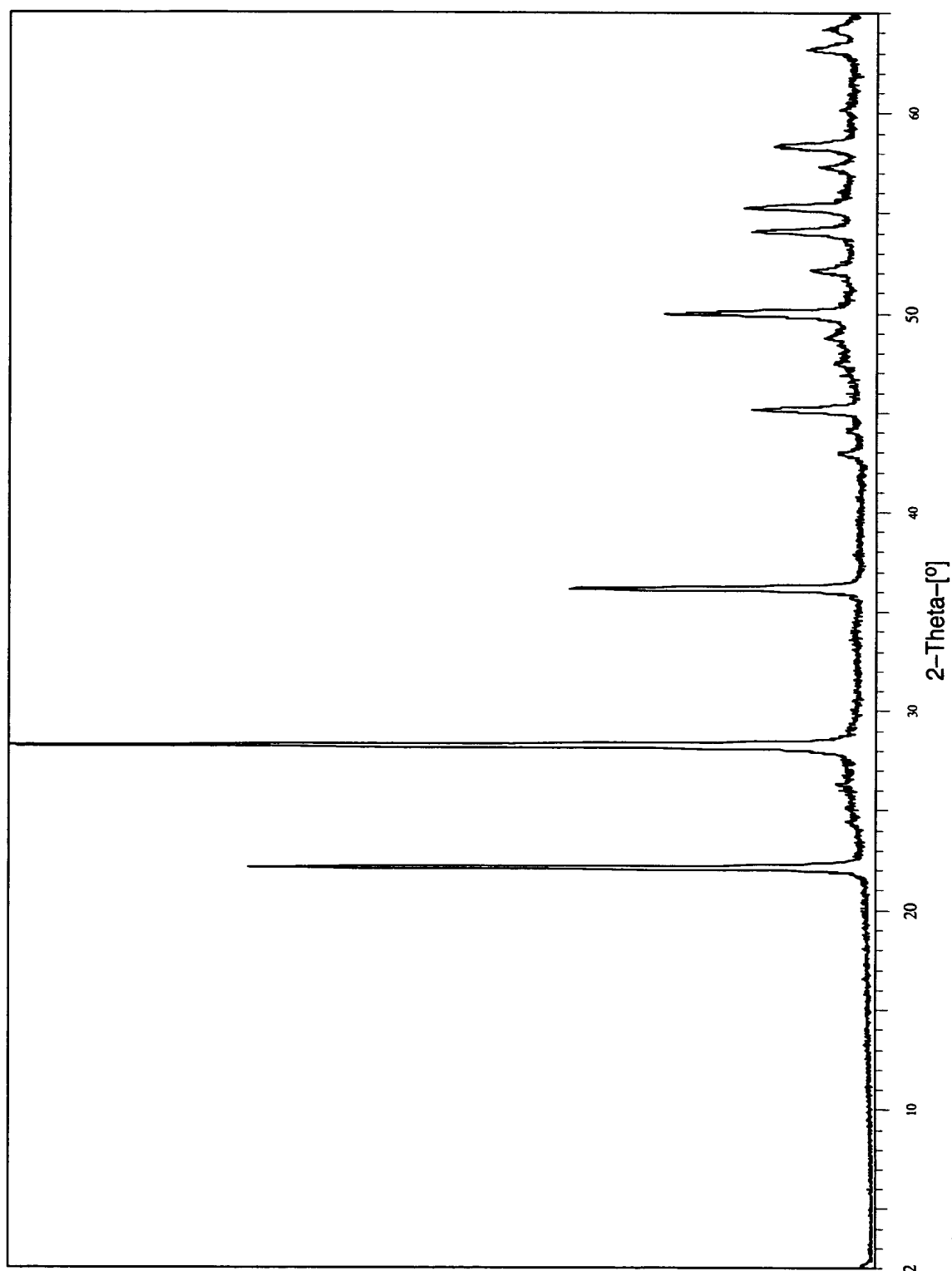


Fig. 4

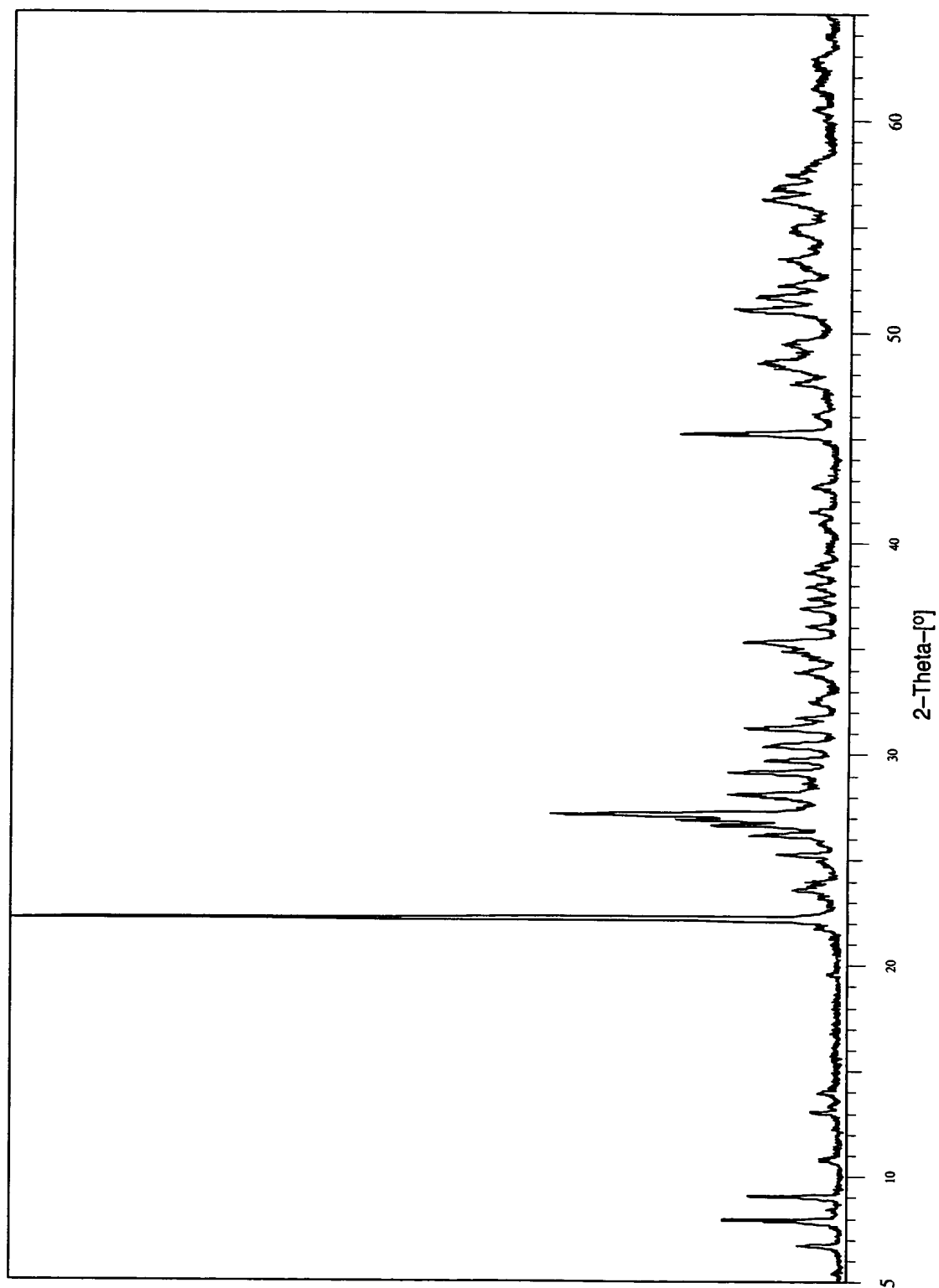
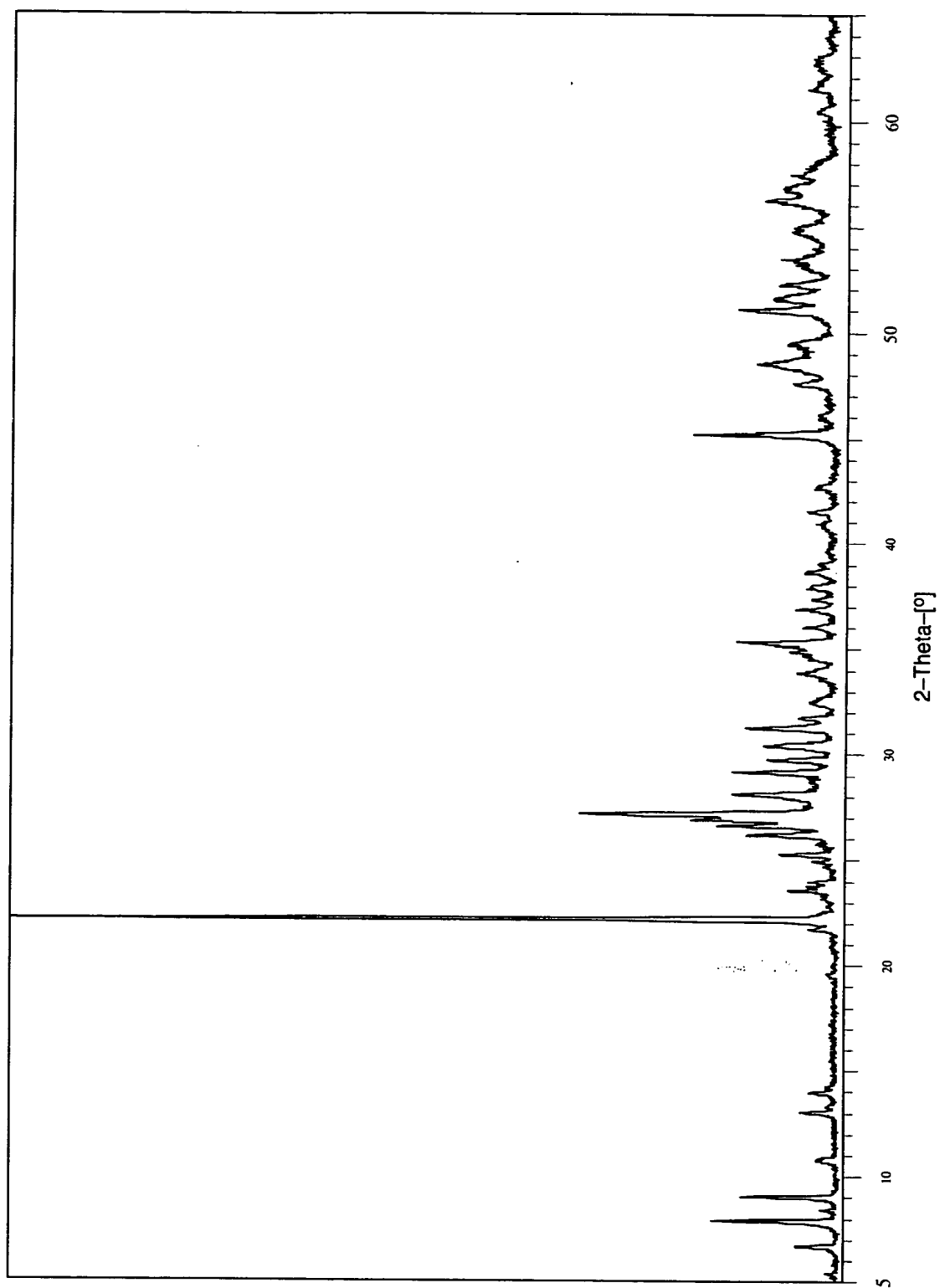
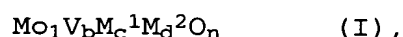


Fig. 6



We claim:-

1. A process for the preparation of acrylic acid by  
5 heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propane with molecular oxygen at elevated temperatures over at least one multimetal oxide material having stoichiometry I,



10

where

- M<sup>1</sup> is Te and/or Sb,  
M<sup>2</sup> is at least one of the elements from the group  
15 consisting of Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si and In,  
b is from 0.01 to 1,  
c is from > 0 to 1,  
20 d is from > 0 to 1 and  
n is a number which is determined by the valency and frequency of the elements other than oxygen in (I),

25 whose X-ray diffraction pattern has reflections h, i and k whose peaks are at the diffraction angles (2θ) 22.2 ± 0.4° (h), 27.3 ± 0.4° (i) and 28.2 ± 0.4° (k),

- the reflection h being the most intense reflection within the X-ray diffraction pattern and having a half-width of  
30 not more than 0.5°,  
- the intensity P<sub>i</sub> of the reflection i and the intensity P<sub>k</sub> of the reflection k fulfilling the relationship 0.65 ≤ R ≤ 0.85, where R is the intensity ratio defined by  
35 the formula

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

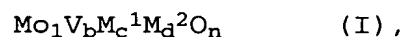
40 and

- the half-width of the reflection i and that of the reflection k each being ≤ 1°,  
45

## 32

wherein the at least one multimetal oxide material (I) is one whose X-ray diffraction pattern has no reflection with the peak position  $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$ .

- 5 2. A process as claimed in claim 1, wherein  $M^1$  is Te.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein  $M^2$  is Nb.
4. A process as claimed in claims 1 to 3, wherein b is from 0.1  
10 to 0.6.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein c is from 0.01 to 1.
- 15 6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein d is from 0.01 to 1.
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein  $0.67 \leq R \leq 0.75$ .
- 20 8. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein R is from 0.70 to 0.75.
9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, which is  
25 carried out in a fluidized bed.
10. The use of a multimetal oxide material of the formula I,



30

where

- $M^1$  is Te and/or Sb,
- 35  $M^2$  is at least one of the elements from the group consisting of Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si and In,
- b is from 0.01 to 1,
- c is from  $> 0$  to 1,
- 40 d is from  $> 0$  to 1 and
- n is a number which is determined by the valency and frequency of the elements other than oxygen in (I),

- 45 whose X-ray diffraction pattern has reflections h, i and k whose peaks are at the diffraction angles ( $2\theta$ )  $22.2 \pm 0.4^\circ$  (h),  $27.3 \pm 0.4^\circ$  (i) and  $28.2 \pm 0.4^\circ$  (k),

## 33

- the reflection  $h$  being the most intense reflection within the X-ray diffraction pattern and having a half-width of not more than  $0.5^\circ$ ,

- 5
- the intensity  $P_i$  of the reflection  $i$  and the intensity  $P_k$  of the reflection  $k$  fulfilling the relationship  $0.65 \leq R \leq 0.85$ , where  $R$  is the intensity ratio defined by the formula

10

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

- the half-width of the reflection  $i$  and that of the reflection  $k$  each being  $\leq 1^\circ$  and

- 15
- the X-ray diffraction pattern having no reflection with the peak position  $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$ ,

20

as a catalyst for the gas-phase catalytic oxidative preparation of acrylic acid from propane.

25

30

35

40

45



Preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed  
gas-phase oxidation of propane

5 Abstract

Acrylic acid is prepared by heterogeneously catalyzed gas-phase  
oxidation of propane over a multimetal oxide material which  
contains the elements Mo, V and Te and/or Sb and has a specific  
10 X-ray diffraction pattern.

15

20

25

30

35

40

45

com. USSN 10/333, 060

2



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Off nl gungsschrift**  
⑩ **DE 101 19 933 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 57/05**  
B 01 J 27/057

⑳ Aktenzeichen: 101 19 933.3  
㉔ Anmeldetag: 23. 4. 2001  
㉕ Offenlegungstag: 24. 10. 2002

DE 101 19 933 A 1

㉑ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

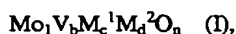
㉒ Erfinder:  
Borgmeier, Frieder, Dr., 68163 Mannheim, DE;  
Tenten, Andreas, Dr., 67487 Maikammer, DE; Hibt,  
Hartmut, Prof. Dr., 69198 Schriesheim, DE;  
Müller-Engel, Klaus Joachim, Dr., 76297 Stutensee,  
DE; Unverricht, Signe, Dr., 68169 Mannheim, DE;  
Cox, Gerhard, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan
- ⑤⑦ Ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan an einer Multimetalloxidmasse, die die Elemente Mo, V und Te und/oder Sb enthält und ein spezifisches Röntgendiffraktogramm aufweist.

DE 101 19 933 A 1

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur an wenigstens einer Multimetalloxid-



mit

- 10  $\text{M}^1 = \text{Te}$  und/oder  $\text{Sb}$ ,  
 $\text{M}^2 =$  wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si und In,  
 $b = 0,01$  bis  $1$ ,  
 $c = > 0$  bis  $1$ , vorzugsweise  $0,01$  bis  $1$ ,  
 15  $d = > 0$  bis  $1$ , vorzugsweise  $0,01$  bis  $1$  und  
 $n =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird, deren Röntgendiffraktogramm Beugungsreflexe  $h$ ,  $i$  und  $k$  aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln ( $2\theta$ )  $22,2 \pm 0,4^\circ$  ( $h$ ),  $27,3 \pm 0,4^\circ$  ( $i$ ) und  $28,2 \pm 0,4^\circ$  ( $k$ ) liegen, wobei

- 20 – der Beugungsreflex  $h$  innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens  $0,5^\circ$  aufweist,  
 – die Intensität  $P_i$  des Beugungsreflexes  $i$  und die Intensität  $P_k$  des Beugungsreflexes  $k$  die Beziehung  $0,65 \leq R \leq 0,85$  erfüllen, in der  $R$  das durch die Formel

$$25 \quad R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes  $i$  und des Beugungsreflexes  $k$  jeweils  $\leq 1^\circ$  beträgt.

- 30 [0002] Multimetalloxidmassen, die eine der allgemeinen Formel (I) entsprechende Stöchiometrie aufweisen, sind bekannt (vgl. z. B. EP-A 608838, EP-A 529853, JP-A 7-232071, JP-A 10-57813, JP-A 2000-37623, JP-A 10-36311, WO 00/29105, Proceedings ISO'99, Rimini (Italy), Sept. 10–11, 1999, G. Centi und S. Perathoner Ed., SCI Pub. 1999, EP-A 767164, Catalysis Today 49 (1999), S. 141–153, EP-A 962253, Applied Catalysis A: General 194 bis 195 (2000), S. 479 bis 485, JP-A 11/169716, EP-A 895809, DE-A 198 35 247, DE-A 100 29 338, JP-A 8-57319, JP-A 10-28862, JP-A 11-43314, JP-A 11-57479, WO 00/29106, JP-A 10-330343, JP-A 11-285637, JP-A 10-310539, JP-A 11-42434, JP-A 11-343261, JP-A 11-343262, WO 99/03825, JP-A 7-53448, JP-A 2000-51693, JP-A 11-263745 und die älteren Anmeldungen DE-A 100 46 672 und O.Z. 0050/52407.

- 35 [0003] Im zitierten Stand der Technik werden Multimetalloxidmassen die eine Stöchiometrie (I) aufweisen primär als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation und/oder Gasphasenammonoxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen zu  $\alpha, \beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und/oder deren Nitrilen (z. B. Propan  $\rightarrow$  Acrylsäure) empfohlen.

- 40 [0004] Aus dem gewürdigten Stand der Technik ist gleichfalls bekannt, daß Multimetalloxidmassen die eine Stöchiometrie (I) aufweisen in Gestalt zweier voneinander verschiedener kristalliner Phasen vorkommen, die häufig als  $i$ -Phase und als  $k$ -Phase bezeichnet werden (vgl. z. B. JP-A 11-43314, DE-A 100 46 672 und O.Z. 0050/52407). Erst jüngste Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, daß das Röntgendiffraktogramm beider Phasen den intensitätsstärksten Beugungsreflex bei der Scheitelpunktlage  $2\theta = 22,2 \pm 0,4^\circ$  aufweist. Darüber hinaus enthält das Röntgendiffraktogramm der  $i$ -Phase im Unterschied zur  $k$ -Phase einen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\theta = 27,3 \pm 0,4^\circ$ , wohingegen das Röntgendiffraktogramm der  $k$ -Phase im Unterschied zur  $i$ -Phase einen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$  enthält. Beide Phasen weisen zusätzlich einen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\theta = 28,2 \pm 0,4^\circ$  auf.

- 50 [0005] Gemäß der Lehre der WO 00/29106 und der WO 00/29105 eignen sich Multimetalloxidmassen der Stöchiometrie (I) dann als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation, wenn sie eine im wesentlichen amorphe Struktur aufweisen, die im Röntgendiffraktogramm in Form von sehr breiten Beugungsreflexen abgebildet wird.

- 55 [0006] Im Gegensatz dazu erachten es die EP-A 529853 und die EP-A 608838 sowohl für eine Verwendung als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure als auch für eine Verwendung als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylnitril für erforderlich, daß Multimetalloxidmassen der Stöchiometrie (I) eine spezifische kristalline Struktur aufweisen, die im Röntgendiffraktogramm in Form von sehr schmalen Beugungsreflexen abgebildet wird und unter denen der Beugungsreflex bei der  $2\theta$ -Scheitelpunkt-Lage von  $50,0 \pm 0,3^\circ$  ein strukturcharakteristischer "main diffraction peak" ist. Weitere strukturcharakteristische "main diffraction peaks" bilden gemäß der EP-A 529853 und der EP-A 608838 Beugungsreflexe bei den  $2\theta$ -Scheitelpunkt-Lagen von  $22,1 \pm 0,3^\circ$ ,  $28,2 \pm 0,3^\circ$ ,  $36,2 \pm 0,3^\circ$  und  $45,2 \pm 0,3^\circ$ .

- 60 [0007] Im Unterschied zur EP-A 529853 und zur EP-A 608838 fordert die JP-A 11-169716 für eine entsprechende Verwendbarkeit von Multimetalloxidmassen der relevanten Zusammensetzung zwar ebenfalls eine spezifische kristalline Struktur derselben, die im Röntgendiffraktogramm gleichfalls in Form von sehr schmalen Beugungsreflexen abgebildet wird, zusätzlich zu den in der EP-A 529853 und in der EP-A 608838 geforderten Beugungsreflexen erachtet die JP-A 11-169716 jedoch noch die Anwesenheit von Beugungsreflexen mit  $2\theta$ -Scheitelpunkt-Lagen bei  $9,0 \pm 0,3^\circ$ ,  $27,3 \pm 0,3^\circ$ ,  $29,2 \pm 0,3^\circ$  und  $35,4 \pm 0,3^\circ$  im Röntgendiffraktogramm als essentiell. Dabei betrachtet die JP-A 11-169716 vor allem eine gleichzeitige Anwesenheit der beiden Beugungsreflexe mit  $2\theta$ -Scheitelpunkt-Lagen bei  $28,2 \pm 0,3^\circ$  und  $27,3 \pm 0,3^\circ$

mit ausgewogenen Reflexintensitäten als für eine befriedigende Ammonoxidations-Katalysatorperformance notwendig, wobei der Beugungsreflex mit einer  $2\Theta$ -Scheitelpunkt-Lage bei  $27,3 \pm 0,3^\circ$  insbesondere für einen ausreichenden Propanumsatz und der Beugungsreflex mit einer  $2\Theta$ -Scheitelpunkt-Lage bei  $28,2 \pm 0,3^\circ$  insbesondere für eine befriedigende Selektivität der Acrylnitrilbildung verantwortlich gemacht wird.

[0008] In "Ammonoxidation of propane over Mo-V-Nb-Te mixed oxide catalysts" aus "Spillover and Migration of Surface on Catalysts" Ed. by Can Li und Quin Xin, Elsevier Science B.V. (1997), S. 473 ff erläutern dazu die Erfinder der JP-A 11-169716, daß ihrer spekulativen Meinung nach jeder der beiden vorgenannten Beugungsreflexe eine Kristallphase repräsentiert. Die als Katalysator ideale Multimetalloxidmasse sei nun ein ausgewogenes inniges Gemisch beider Phasen, wobei der einen Phase ausschließlich die Aktivierung des Propan zukomme und die andere Phase für eine selektive Wandlung des an der aktivierenden Phase aktivierten Propan zu Acrylnitril verantwortlich zeichne.

[0009] Die DE-A 198 35 247 stützt die vorgenannte Sichtweise indem sie lehrt, daß sich die Intensitäten der Röntgenbeugungsreflexe mit den  $2\Theta$ -Scheitelpunkt-Lagen bei  $27,3 \pm 0,3^\circ$  und  $28,2 \pm 0,3^\circ$  für eine vernünftige Katalysatorperformance bei der Ammonoxidation von Propan zu Acrylnitril in einem bestimmten Verhältnisbereich bewegen müssen.

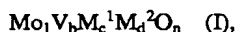
[0010] Die EP-A 895809, die ein Mitglied der Schutzrechtsfamilie der DE-A 198 35 247 ist, weist Multimetalloxidmassen die eine der allgemeinen Formel (I) entsprechende Stöchiometrie aufweisen und die nach Verfahren erhältlich sind, wie sie auch die DE-A 198 35 247 beschreibt, als auch für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure geeignete Katalysatoren aus.

[0011] Aus der JP-A 7-232071 ist demgegenüber bekannt, daß im wesentlichen nur in der durch den Beugungsreflex mit der  $2\Theta$ -Scheitelpunkt-Lage bei  $27,3 \pm 0,3^\circ$  repräsentierten Phase vorliegende Multimetalloxidmassen der allgemeinen Stöchiometrie (I) auch als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Ammonoxidation von Propan zu Acrylnitril geeignet sind.

[0012] Aus der JP-A 8-57319 ist bekannt, daß Mo und/oder V enthaltende Multimetalloxidmassen durch Behandlung mit Säure aktiviert werden können.

[0013] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand angesichts des vorgenannten Standes der Technik darin, ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur an einer wie eingangs definierten Multimetalloxidmasse der allgemeinen Formel (I) zur Verfügung zu stellen, das ausweist, daß diese Multimetalloxidmassen weder amorph sein, noch Anteile einer zweiten Phase enthalten müssen, um als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur zu Acrylsäure geeignet zu sein.

[0014] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur an wenigstens einer Multimetalloxidmasse der allgemeinen Formel I,



mit

$\text{M}^1 = \text{Te}$  und/oder  $\text{Sb}$ ,

$\text{M}^2 =$  wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si und In,

$b = 0,01$  bis 1,

$c = > 0$  bis 1, vorzugsweise 0,01 bis 1,

$d = > 0$  bis 1, vorzugsweise 0,01 bis 1 und

$n =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird, deren Röntgendiffraktogramm Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln ( $2\Theta$ )  $22,2 \pm 0,4^\circ$  (h),  $27,3 \pm 0,4^\circ$  (i) und  $28,2 \pm 0,4^\circ$  (k) liegen, wobei

– der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens  $0,5^\circ$  aufweist,

– die Intensität  $P_i$  des Beugungsreflexes i und die Intensität  $P_k$  des Beugungsreflexes k die Beziehung  $0,65 \leq R \leq 0,85$  erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

– die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils  $\leq 1^\circ$  beträgt,

dadurch gekennzeichnet,

daß die wenigstens eine Multimetalloxidmasse (I) eine solche ist, deren Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$  aufweist, d. h., eine solche ist, die keine k-Phase enthält.

[0015] Die Bedeutung des nicht Vorhandenseins des vorgenannten Beugungsreflexes als Ausweis für die Abwesenheit der k-Phase war in der älteren Anmeldung DE-A 100 46 672 noch nicht erkannt.

[0016] Vielmehr wurde der Betrag des Verhältnisses R als im wesentlichen alleiniger Indikator für die Phasenzusammensetzung betrachtet. Jüngste Untersuchungsergebnisse haben jedoch gezeigt, daß R auch bei Vorliegen von reiner i-Phase in einem gewissen Bereich variieren kann.

[0017] Erfindungsgemäß bevorzugt gilt  $0,67 \leq R \leq 0,75$  und ganz besonders bevorzugt gilt  $R = 0,70$  bis  $0,75$  bzw.  $R = 0,72$ .

[0018] In überraschender Weise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) für das erfindungsgemäße Verfahren über eine erhöhte Aktivität verfügen und auch eine erhöhte Selektivität der

Acrylsäurebildung bedingen.

- [0019] Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Multimetalloxidmassen (I) mit  $M^1 = \text{Te}$ . Ferner sind für das erfindungsgemäße Verfahren solche Multimetalloxidmassen (I) günstig, bei denen  $M^2 = \text{Nb}$ , Ta, W und/oder Titan ist. Vorzugsweise ist  $M^2 = \text{Nb}$ . Der stöchiometrische Koeffizient b der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetall-oxidaktivmassen (I) beträgt mit Vorteil 0,1 bis 0,6. In entsprechender Weise beläuft sich der Vorzugsbereich für den stöchiometrischen Koeffizienten c auf 0,01 bis 1 bzw. auf 0,05 bis 0,4 und günstige Werte für d betragen 0,01 bis 1 bzw. 0,1 bis 0,6. Besonders günstige erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidmassen (I) sind solche, bei denen die stöchiometrischen Koeffizienten b, c und d simultan in den vorgenannten Vorzugsbereichen liegen. Weitere erfindungsgemäß geeignete Stöchiometrien sind jene, die in den Schriften des eingangs zitierten Standes der Technik, insbesondere in der JP-A 7-53448, offenbart sind.
- [0020] Ein gezieltes Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) offenbaren z. B. die Schriften JP-A 11-43314 und die ältere Anmeldung O.Z. 0050/52407, in welchen die relevanten Multimetalloxidmassen (I) als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Oxidehydrierung von Ethan zu Ethylen sowie als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure empfohlen werden.
- [0021] Danach wird in an sich bekannter, in den meisten zitierten Schriften des Standes der Technik offenkundiger, Weise (z. B. auch so wie in der älteren Anmeldung DE-A 100 33 121 beschrieben) zunächst eine Multimetalloxidmasse der Stöchiometrie (I) erzeugt, die ein Gemisch aus i-Phase und anderen Phasen (z. B. k-Phase) ist. In diesem Gemisch kann nun der Anteil an i-Phase z. B. dadurch erhöht werden, daß man die anderen Phasen, z. B. die k-Phase, unter dem Mikroskop ausliest, oder die Multimetalloxidmasse mit geeigneten Flüssigkeiten wäscht. Als solche Flüssigkeiten kommen z. B. wäßrige Lösungen organischer Säuren (z. B. Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure und Weinsäure), anorganischer Säuren (z. B. Salpetersäure), Alkohole und wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen in Betracht. Desweiteren offenbart auch die JP-A 7-232071 ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetall-oxidmassen (I).
- [0022] In weniger systematischer Weise sind erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidmassen (I) durch die in der DE-A 198 35 247 publizierte Herstellweise zugänglich. Danach wird von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann prinzipiell sowohl unter oxidierender, reduzierender als auch unter inerter Atmosphäre erfolgen. Als oxidierende Atmosphäre kommt z. B. Luft, mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte Luft in Betracht. Vorzugsweise wird die thermische Behandlung unter inerter Atmosphäre, d. h., z. B. unter molekularem Stickstoff und/oder Edelgas, durchgeführt. Üblicherweise erfolgt die thermische Behandlung bei Normaldruck (1 atm). Selbstverständlich kann die thermische Behandlung auch unter Vakuum oder unter Überdruck erfolgen.
- [0023] Erfolgt die thermische Behandlung unter gasförmiger Atmosphäre, kann diese sowohl stehen als auch fließen. Insgesamt kann die thermische Behandlung bis zu 24 h oder mehr in Anspruch nehmen.
- [0024] Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung zunächst unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z. B. unter Luft) bei einer Temperatur von 150 bis 400°C bzw. 250 bis 350°C. Im Anschluß daran wird die thermische Behandlung zweckmäßig unter Inertgas bei Temperaturen von 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C fortgesetzt. Selbstredend kann die thermische Behandlung auch so erfolgen, daß die Katalysatorvorläufermasse vor ihrer thermischen Behandlung zunächst (gegebenenfalls nach Pulverisierung) tablettiert (gegebenenfalls unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit), dann thermisch behandelt und nachfolgend wieder versplittet wird.
- [0025] Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen im Rahmen der Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) kann in trockener oder in nasser Form erfolgen.
- [0026] Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calciniierung (thermischen Behandlung) unterworfen.
- [0027] Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen dabei in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Anschließend wird die wäßrige Masse getrocknet und nach der Trocknung calciniert. Zweckmäßigerweise handelt es sich bei der wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung oder um eine wäßrige Suspension. Vorzugsweise erfolgt der Trocknungsprozeß unmittelbar im Anschluß an die Herstellung der wäßrigen Mischung und durch Sprühtrocknung (die Austrittstemperaturen betragen in der Regel 100 bis 150°C; die Sprühtrocknung kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom durchgeführt werden), die ein besonders inniges Trockengemisch bedingt, vor allem dann, wenn es sich bei der sprühtrocknenden wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung oder Suspension handelt.
- [0028] Als Quellen für die elementaren Konstituenten kommen im Rahmen der Durchführung der vorstehend beschriebenen Herstellweise der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) alle diejenigen in Betracht, die beim Erhitzen (gegebenenfalls an Luft) Oxide und/oder Hydroxide zu bilden vermögen. Selbstredend können als solche Ausgangsverbindungen auch bereits Oxide und/oder Hydroxide der elementaren Konstituenten mitverwendet oder ausschließlich verwendet werden.
- [0029] Erfindungsgemäß geeignete Quellen für das Element Mo sind z. B. Molybdänoxide wie Molybdäntrioxid, Molybdate wie Ammoniumheptamolybdat und Molybdänhalogenide wie Molybdänchlorid.
- [0030] Geeignete, erfindungsgemäß mitzuverwendende Ausgangsverbindungen für das Element V sind z. B. Vanadylacetylacetonat, Vanadate wie Ammoniummetavanadat, Vanadinoxide wie Vanadinpentoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), Vanadinhalogenide wie Vanadintetrachlorid ( $\text{VCl}_4$ ) und Vanadinoxihalogenide wie  $\text{VOCl}_3$ . Dabei können als Vanadinausgangsverbindungen auch solche mitverwendet werden, die das Vanadin in der Oxidationsstufe +4 enthalten.
- [0031] Als Quellen für das Element Tellur eignen sich erfindungsgemäß Telluroxide wie Tellurdioxid, metallisches Tellur, Tellurhalogenide wie  $\text{TeCl}_2$ , aber auch Tellursäuren wie Orthothellursäure  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ .
- [0032] Vorteilhafte Antimonausgangsverbindungen sind Antimonhalogenide wie  $\text{SbCl}_3$ , Antimonoxide wie Antimontrioxid ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), Antimonsäuren wie  $\text{HSb(OH)}_6$ , aber auch Antimonoxid-Salze wie Antimonoxid-sulfat ( $\text{SbO}_2\text{SO}_4$ ).
- [0033] Erfindungsgemäß geeignete Niobquellen sind z. B. Nioboxide wie Niobpentoxid ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), Nioboxidhalogenide

wie  $\text{NbOCl}_3$ , Niobhalogenide wie  $\text{NbCl}_5$ , aber auch komplexe Verbindungen aus Niob und organischen Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren wie z. B. Oxalate und Alkoholate. Selbstredend kommen als Niobquelle auch die in der EP-A 895 809 verwendeten Nb enthaltenden Lösungen in Betracht.

[0034] Bezüglich aller anderen möglichen Elemente  $M^2$  kommen als erfindungsgemäß geeignete Ausgangsverbindungen vor allem deren Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht. Geeignete Ausgangsverbindungen sind vielfach auch deren Oxoverbindungen wie z. B. Wolframate bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Häufig werden als Ausgangsverbindungen auch Ammoniumsalze eingesetzt.

[0035] Ferner kommen als Ausgangsverbindungen für die Erstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) auch Polyanionen vom Anderson Typ in Betracht, wie sie z. B. in Polyhedron Vol. 6, No. 2, pp. 213–218, 1987 beschrieben sind. Eine weitere geeignete Literaturquelle für Polyanionen vom Anderson Typ bildet Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pp 401 bis 404.

[0036] Andere als Ausgangsverbindungen geeignete Polyanionen sind z. B. solche vom Dawson oder Keggin Typ. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß solche Ausgangsverbindungen verwendet, die sich bei erhöhten Temperaturen entweder im Beisein oder bei Ausschluß von Sauerstoff, gegebenenfalls unter Freisetzung gasförmiger Verbindungen, in ihre Oxide umwandeln.

[0037] Die wie beschrieben erhältlichen erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) können als solche [z. B. als Pulver oder nach Tablettieren des Pulvers (häufig unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) und nachfolgendem Versplitten zu Splitt zerkleinert] oder auch zu Formkörpern geformt für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Dabei kann das Katalysatorbett ein Festbett, ein Wanderbett oder ein Wirbelbett sein.

[0038] Die Formung zu Formkörpern kann z. B. durch Aufbringen auf einen Trägerkörper erfolgen, wie es in der älteren Anmeldung DE-A 100 51 419 beschrieben wird.

[0039] Die für die erfindungsgemäß einzusetzenden Multimetalloxidmassen (I) zu verwendenden Trägerkörper sind vorzugsweise chemisch inert. D. h., sie greifen in den Ablauf der katalytischen Gasphasenoxidation des Propane zu Acrylsäure, die durch die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen katalysiert wird, im wesentlichen nicht ein.

[0040] Als Material für die Trägerkörper kommen erfindungsgemäß insbesondere Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Silicate wie Ton, Kaolin, Steatit, Bims, Aluminiumsilicat und Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zirkondioxid und Thoriumdioxid in Betracht.

[0041] Die Oberfläche des Trägerkörpers kann sowohl glatt als auch rauh sein. Mit Vorteil ist die Oberfläche des Trägerkörpers rauh, da eine erhöhte Oberflächenrauigkeit in der Regel eine erhöhte Haftfestigkeit der aufgetragenen Aktivmassenschale bedingt.

[0042] Häufig liegt die Oberflächenrauigkeit  $R_z$  des Trägerkörpers im Bereich von 5 bis 200  $\mu\text{m}$ , oft im Bereich von 20 bis 100  $\mu\text{m}$  (bestimmt gemäß DIN 4768 Blatt 1 mit einem "Hommel Tester für DIN-ISO Oberflächenmeßgrößen" der Fa. Hommelwerke, DE).

[0043] Ferner kann das Trägermaterial porös oder unporös sein. Zweckmäßigerweise ist das Trägermaterial unporös (Gesamtvolumen der Poren auf das Volumen des Trägerkörpers bezogen  $\leq 1$  Vol.-%).

[0044] Die Dicke der auf den erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren befindlichen aktiven Oxidmassenschale liegt üblicherweise bei 10 bis 1000  $\mu\text{m}$ . Sie kann aber auch 50 bis 700  $\mu\text{m}$ , 100 bis 600  $\mu\text{m}$  oder 150 bis 400  $\mu\text{m}$  betragen. Mögliche Schalendicken sind auch 10 bis 500  $\mu\text{m}$ , 100 bis 500  $\mu\text{m}$  oder 150 bis 300  $\mu\text{m}$ .

[0045] Prinzipiell kommen für das erfindungsgemäße Verfahren beliebige Geometrien der Trägerkörper in Betracht. Ihre Längsausdehnung beträgt in der Regel 1 bis 10 mm. Vorzugsweise werden jedoch Kugeln oder Zylinder, insbesondere Hohlzylinder, als Trägerkörper angewendet. Günstige Durchmesser für Trägerkugeln betragen 1,5 bis 4 mm. Werden Zylinder als Trägerkörper verwendet, so beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Trägerkörper können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Trägerringgeometrie von 7 mm  $\times$  3 mm  $\times$  4 mm oder von 5 mm  $\times$  3 mm  $\times$  2 mm (Außendurchmesser  $\times$  Länge  $\times$  Innendurchmesser).

[0046] Die Herstellung erfindungsgemäß zu verwendender Schalenkatalysatoren kann in einfachster Weise so erfolgen, dass man erfindungsgemäß zu verwendende Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) vorbildet, sie in eine feinteilige Form überführt und abschließend mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufbringt. Dazu wird die Oberfläche des Trägerkörpers in einfachster Weise mit dem flüssigen Bindemittel befeuchtet und durch Inkontaktbringen mit feinteiliger aktiver Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) eine Schicht der Aktivmasse auf der befeuchteten Oberfläche angeheftet. Abschließend wird der beschichtete Trägerkörper getrocknet. Selbstredend kann man zur Erzielung einer erhöhten Schichtdicke den Vorgang periodisch wiederholen. In diesem Fall wird der beschichtete Grundkörper zum neuen "Trägerkörper" etc.

[0047] Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt. Für den Schalendickenbereich von 100 bis 500  $\mu\text{m}$  eignen sich z. B. solche Aktivmassenpulver, von denen wenigstens 50% der Gesamtzahl der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 20  $\mu\text{m}$  passieren und deren numerischer Anteil an Partikeln mit einer Längsausdehnung oberhalb von 50  $\mu\text{m}$  weniger als 10% beträgt. In der Regel entspricht die Verteilung der Längsausdehnungen der Pulverpartikel herstellungsbedingt einer Gaußverteilung. Häufig ist die Korngrößenverteilung wie folgt beschaffen:

D ( $\mu\text{m}$ )	1	1,5	2	3	4	6	8	12	16	24	32
x	80,5	76,3	67,1	53,4	41,6	31,7	23	13,1	10,8	7,7	4
y	19,5	23,7	32,9	46,6	58,4	68,3	77	86,9	89,2	92,3	96

D ( $\mu\text{m}$ )	48	64	96	128
x	2,1	2	0	0
y	97,9	98	100	100

[0048] Dabei sind:

D = Durchmesser des Korns,

x = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser  $\geq D$  ist; und

y = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser  $< D$  ist.

[0049] Für eine Durchführung des beschriebenen Beschichtungsverfahrens im technischen Maßstab empfiehlt sich z. B. die Anwendung des in der DE-A 29 09 671, sowie der in der DE-A 100 51 419 offenbarten Verfahrensprinzips. D. h., die zu beschichtenden Trägerkörper werden in einem vorzugsweise geneigten (der Neigungswinkel beträgt in der Regel  $\geq 0^\circ$  und  $\leq 90^\circ$ , meist  $\geq 30^\circ$  und  $\leq 90^\circ$ ; der Neigungswinkel ist der Winkel der Drehbehältermittellachse gegen die Horizontale) rotierenden Drehbehälter (z. B. Drehteller oder Dragiertrommel) vorgelegt. Der rotierende Drehbehälter führt die z. B. kugelförmigen oder zylindrischen Trägerkörper unter zwei in bestimmtem Abstand aufeinanderfolgend angeordneten Dosiervorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosiervorrichtungen entspricht zweckmäßig einer Düse (z. B. eine mit Druckluft betriebene Zerstäuberdüse), durch die die im rotierenden Drehteller rollenden Trägerkörper mit dem flüssigen Bindemittel besprüht und kontrolliert befeuchtet werden. Die zweite Dosiervorrichtung befindet sich außerhalb des Zerstäubungskegels des eingesprühten flüssigen Bindemittels und dient dazu, die feinteilige oxidische Aktivmasse zuzuführen (z. B. über eine Schüttelrinne oder eine Pulverschnecke). Die kontrolliert befeuchteten Trägerkugeln nehmen das zugeführte Aktivmassenpulver auf, das sich durch die rollende Bewegung auf der äußeren Oberfläche des z. B. zylinder- oder kugelförmigen Trägerkörpers zu einer zusammenhängenden Schale verdichtet.

[0050] Bei Bedarf durchläuft der so grundbeschichtete Trägerkörper im Verlauf der darauffolgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüsen, wird dabei kontrolliert befeuchtet, um im Verlauf der Weiterbewegung eine weitere Schicht feinteiliger oxidischer Aktivmasse aufnehmen zu können usw. (eine Zwischentrocknung ist in der Regel nicht erforderlich). Feinteilige oxidische Aktivmasse und flüssiges Bindemittel werden dabei in der Regel kontinuierlich und simultan zugeführt.

[0051] Die Entfernung des flüssigen Bindemittels kann nach beendeter Beschichtung z. B. durch Einwirkung von heißen Gasen, wie  $\text{N}_2$  oder Luft, erfolgen. Bemerkenswerterweise bewirkt das beschriebene Beschichtungsverfahren sowohl eine voll befriedigende Haftung der aufeinanderfolgenden Schichten aneinander, als auch der Grundsicht auf der Oberfläche des Trägerkörpers.

[0052] Wesentlich für die vorstehend beschriebene Beschichtungsweise ist, dass die Befeuchtung der zu beschichtenden Oberfläche des Trägerkörpers in kontrollierter Weise vorgenommen wird. Kurz ausgedrückt heißt dies, dass man die Trägeroberfläche zweckmäßig so befeuchtet, dass diese zwar flüssiges Bindemittel adsorbiert aufweist, aber auf der Trägeroberfläche keine Flüssigphase als solche visuell in Erscheinung tritt. Ist die Trägerkörperoberfläche zu feucht, agglomiert die feinteilige katalytisch aktive Oxidmasse zu getrennten Agglomeraten, anstatt auf die Oberfläche aufzuziehen. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in der DE-A 29 09 671 und in der DE-A 100 51 419.

[0053] Die vorerwähnte abschließende Entfernung des verwendeten flüssigen Bindemittels kann in kontrollierter Weise z. B. durch Verdampfen und/oder Sublimieren vorgenommen werden. Im einfachsten Fall kann dies durch Einwirkung heißer Gase entsprechender Temperatur (häufig 50 bis 300, häufig  $150^\circ\text{C}$ ) erfolgen. Durch Einwirkung heißer Gase kann aber auch nur eine Vortrocknung bewirkt werden. Die Endtrocknung kann dann beispielsweise in einem Trockenofen beliebiger Art (z. B. Bandrockner) oder im Reaktor erfolgen. Die einwirkende Temperatur sollte dabei nicht oberhalb der zur Herstellung der oxidischen Aktivmasse angewendeten Calcinationstemperatur liegen. Selbstverständlich kann die Trocknung auch ausschließlich in einem Trockenofen durchgeführt werden.

[0054] Als Bindemittel für den Beschichtungsprozeß können unabhängig von der Art und der Geometrie des Trägerkörpers verwendet werden: Wasser, einwertige Alkohole wie Ethanol, Methanol, Propanol und Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Glycerin, ein- oder mehrwertige organische Carbonsäuren wie Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure oder Maleinsäure, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin sowie ein- oder mehrwertige organische Amide wie Formamid. Günstige Bindemittel sind auch Lösungen, bestehend aus 20 bis 90 Gew.-% Wasser und 10 bis 80 Gew.-% einer in Wasser gelösten organischen Verbindung, deren Siedepunkt oder Sublimationstemperatur bei Normaldruck (1 atm)  $> 100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $> 150^\circ\text{C}$ , beträgt. Mit Vorteil wird die organische Verbindung aus der vorstehenden Auflistung möglicher organischer Bindemittel ausgewählt. Vorzugsweise beträgt der organische Anteil an vorgenannten wäßrigen Bindemittellösungen 10 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%. Als organische Komponenten kommen dabei auch Monosaccharide und Oligosaccharide wie Glucose, Fructose, Saccharose oder Lactose sowie Polyethylenoxide und Polyacrylate in Betracht.

[0055] Von Bedeutung ist, dass die Herstellung erfindungsgemäß geeigneter Schalenkatalysatoren nicht nur durch Aufbringen der fertiggestellten, feingemahlten aktiven Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) auf die befeuchtete Trägerkörperoberfläche erfolgen kann.

[0056] Vielmehr kann anstelle der aktiven Oxidmasse auch eine feinteilige Vorläufermasse derselben auf die befeuchtete Trägeroberfläche (unter Anwendung der gleichen Beschichtungsverfahren und Bindemittel) aufgebracht und die Calcination nach Trocknung des beschichteten Trägerkörpers durchgeführt werden.

[0057] Als eine solche feinteilige Vorläufermasse kommt z. B. diejenige Masse in Betracht, die dadurch erhältlich ist, dass man aus den Quellen der elementaren Konstituenten der gewünschten aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) zunächst ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt (z. B. durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Suspension oder Lösung der Quellen) und dieses feinteilige Trockengemisch (gegebenenfalls nach Tablettierung unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) bei einer Temperatur von 150 bis 350°C, vorzugsweise 250 bis 350°C unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z. B. unter Luft) thermisch behandelt (wenige Stunden) und abschließend bei Bedarf einer Mahlung unterwirft.

[0058] Nach der Beschichtung der Trägerkörper mit der Vorläufermasse wird dann, bevorzugt unter Inertgasatmosphäre (alle anderen Atmosphären kommen auch in Betracht) bei Temperaturen von 360 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C calciniert.

[0059] Selbstredend kann die Formgebung erfindungsgemäß verwendbarer Multimetalloxidmassen (I) auch durch Extrusion und/oder Tablettierung sowohl von feinteiliger Multimetalloxidmasse (I), als auch von feinteiliger Vorläufermasse einer Multimetalloxidmasse (I) erfolgen.

[0060] Als Geometrien kommen dabei sowohl Kugeln, Vollzylinder und Hohlzylinder (Ringe) in Betracht. Die Längsausdehnung der vorgenannten Geometrien beträgt dabei in der Regel 1 bis 10 mm. Im Fall von Zylindern beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Vollkatalysatoren können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Vollkatalysatorringgeometrie von 7 mm × 3 mm × 4 mm oder von 5 mm × 3 mm × 2 mm (Außendurchmesser × Länge × Innendurchmesser).

[0061] Selbstredend kommen für das erfindungsgemäße Verfahren für die Geometrie der zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) auch all jene der DE-A 101 01 695 in Betracht.

[0062] Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) ein Röntgendiffraktogramm aufweisen (in dieser Schrift stets bezogen auf Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung), das Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2Θ) 22,2 ± 0,4° (h), 27,3 ± 0,4° (i) und 28,2 ± 0,4° (k) liegen, wobei

- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens 0,5° aufweist,
- die Intensität P<sub>i</sub> des Beugungsreflexes i und die Intensität P<sub>k</sub> des Beugungsreflexes k die Bezeichnung 0,65 ≤ R ≤ 0,85 erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils ≤ 1° beträgt.

[0063] Gleichzeitig soll das Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage 2Θ = 50,0 ± 0,3° aufweisen.

[0064] Die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift auf die in der DE-A 198 35 247, sowie die in der DE-A 100 51 419 und DE-A 100 46 672 niedergelegte Definition.

[0065] D. h., bezeichnet A<sup>1</sup> den Scheitelpunkt eines Reflexes I und bezeichnet B<sup>1</sup> in der Linie des Röntgendiffraktogramms bei Betrachtung entlang der zur 2Θ-Achse senkrecht stehenden Intensitätsachse das nächstliegende ausgeprägte Minimum (Reflexschultern ausweisende Minima bleiben unberücksichtigt) links vom Scheitelpunkt A<sup>1</sup> und B<sup>2</sup> in entsprechender Weise das nächstliegende ausgeprägte Minimum rechts vom Scheitelpunkt A<sup>1</sup> und bezeichnet C<sup>1</sup> den Punkt, an dem eine vom Scheitelpunkt A<sup>1</sup> senkrecht zur 2Θ-Achse gezogene Gerade eine die Punkte B<sup>1</sup> und B<sup>2</sup> verbindende Gerade schneidet, dann ist die Intensität des Reflexes I die Länge des Geradenabschnitts A<sup>1</sup>C<sup>1</sup>, der sich vom Scheitelpunkt A<sup>1</sup> zum Punkt C<sup>1</sup> erstreckt. Der Ausdruck Minimum bedeutet dabei einen Punkt, an dem der Steigungsgradient einer an die Kurve in einem Basisbereich des Reflexes I angelegten Tangente von einem negativen Wert auf einen positiven Wert übergeht, oder einen Punkt, an dem der Steigungsgradient gegen Null geht, wobei für die Festlegung des Steigungsgradienten die Koordinaten der 2Θ Achse und der Intensitätsachse herangezogen werden.

[0066] Die Halbwertsbreite ist in dieser Schrift in entsprechender Weise die Länge des Geradenabschnitts, der sich zwischen den beiden Schnittpunkten H<sup>1</sup> und H<sup>2</sup> ergibt, wenn man in der Mitte des Geradenabschnitts A<sup>1</sup>C<sup>1</sup> eine Parallele zur 2Θ-Achse zieht, wobei H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup> den jeweils ersten Schnittpunkt dieser Parallelen mit der wie vorstehend definierten Linie des Röntgendiffraktogramms links und rechts von A<sup>1</sup> meinen.

[0067] Eine beispielhafte Durchführung der Bestimmung von Halbwertsbreite und Intensität zeigt auch die Fig. 6 in der DE-A 100 46 672.

[0068] Neben den Beugungsreflexen h, i und k enthält das Röntgendiffraktogramm vorteilhafter erfindungsgemäß zu verwendender Multimetalloxidmassen (I) in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln (2Θ) liegen:

9,0 ± 0,4° (l),

6,7 ± 0,4° (o) und



7,9 ± 0,4° (p)

[0069] Günstig ist es, wenn das Röntgendiffraktogramm der katalytisch aktiven Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) zusätzlich einen Beugungsreflex enthält, dessen Scheitelpunkte bei folgendem Beugungswinkel (2θ) liegt:

45,2 ± 0,4° (q).

[0070] Häufig enthält das Röntgendiffraktogramm von Multimetalloxidaktivmassen (I) auch noch die Reflexe 29,2 ± 0,4° (m) und 35,4 ± 0,4° (n).

[0071] Ordnet man dem Beugungsreflex h die Intensität 100 zu, ist es erfindungsgemäß günstig, wenn die Beugungsreflexe i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala die nachfolgenden Intensitäten aufweisen:

i: 5 bis 95, häufig 5 bis 80, teilweise 10 bis 60;

l: 1 bis 30;

m: 1 bis 40;

n: 1 bis 40;

o: 1 bis 30;

p: 1 bis 30 und

q: 5 bis 60.

[0072] Enthält das Röntgendiffraktogramm von den vorgenannten zusätzlichen Beugungsreflexen, ist die Halbwertsbreite derselben in der Regel ≤ 1°.

[0073] Alle in dieser Schrift auf ein Röntgendiffraktogramm bezogenen Angaben beziehen sich auf ein unter Anwendung von Cu-Kα-Strahlung als Röntgenstrahlung erzeugtes Röntgendiffraktogramm (Siemens-Diffraktometer Theta-Theta D-5000, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom: 40 mA, Aperturblende V20 (variabel), Streustrahlblende V20 (variabel), Sekundärmonochromatorblende (0,1 mm), Detektorblende (0,6 mm), Meßintervall (2θ): 0,02°, Meßzeit je Schritt: 2,4 s, Detektor: Scintillationszählrohr).

[0074] Die spezifische Oberfläche von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) beträgt vielfach 1 bis 30 m<sup>2</sup>/g (BET-Oberfläche, Stickstoff).

[0075] Im übrigen kann das erfindungsgemäße Verfahren wie die in der EP-A 608838, der WO 00/29106 sowie der JP-A 10-36311 beschriebenen Verfahrensweisen durchgeführt werden. Als Quelle für den benötigten molekularen Sauerstoff kann z. B. Luft, mit Sauerstoff angereicherte oder an Sauerstoff entreicherte Luft oder reiner Sauerstoff verwendet werden.

[0076] Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn das Reaktionsgasausgangsgemisch kein Edelgas, insbesondere kein Helium, als inertes Verdünnungsgas enthält. Im übrigen kann das Reaktionsgasausgangsgemisch neben Propan und molekularem Sauerstoff selbstredend inerte Verdünnungsgase wie z. B. N<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> umfassen. Wasserdampf als Reaktionsgasgemischbestandteil ist erfindungsgemäß vorteilhaft.

[0077] D. h., das Reaktionsgasausgangsgemisch, mit dem die erfindungsgemäße Multimetalloxidaktivmasse bei Reaktionstemperaturen von z. B. 200 bis 550°C oder von 230 bis 480°C bzw. 300 bis 440°C zu belasten ist, kann z. B. nachfolgende Zusammensetzung aufweisen:

1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 7 Vol.-% Propan,

44 bis 99 Vol.-% Luft und

0 bis 55 Vol.-% Wasserdampf.

[0078] Bevorzugt sind Wasserdampf enthaltende Reaktionsgasausgangsgemische.

[0079] Als andere mögliche Zusammensetzungen des Reaktionsgasausgangsgemisches kommen in Betracht:

70 bis 95 Vol.-% Propan,

45 5 bis 30 Vol.-% molekularer Sauerstoff und

0 bis 25 Vol.-% Wasserdampf.

[0080] Selbstredend wird beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propan Nebenkomponenten wie Propen, Acrolein, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß.

[0081] Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure bekannt ist.

[0082] D. h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z. B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphenyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierte Kondensation erfolgen, wie es z. B. in der DE-A 199 24 532 beschrieben ist.

[0083] Das dabei resultierende wäßrige Acrylsäurekondensat kann dann z. B. durch fraktionierte Kristallisation (z. B. Suspensionskristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

[0084] Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propan. Dies kann aus dem Restgasgemisch z. B. durch fraktionierte Druckrektifikation abgetrennt und anschließend in die erfindungsgemäße Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z. B. durch selbiges durchleiten), das das Propan bevorzugt zu absorbieren vermag.

[0085] Durch nachfolgende Desorption und/oder Stripping mit Luft kann das absorbierte Propan wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden, Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropanumsätze

erzielbar. Als Nebenkomponte gebildetes Propen wird dabei in der Regel vom Propan nicht abgetrennt und mit diesem im Kreis geführt.

[0086] Erfindungsgemäß überrascht, dass bei der Verwendung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen der Stöchiometrie (I) als Katalysatoren für die gasphasenkatalytische Oxidation von Propan zu Acrylsäure, im Unterschied zur im Stand der Technik vertretenen Auffassung, der i- und nicht der k-Phase und nicht einem gleichzeitigen Vorhandensein von i- und k-Phase die entscheidende Bedeutung zukommt. Unerwartet ist auch, daß in der i-Phase vorliegende Multimetalloxidmassen (I) bezüglich einer Verwendung als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure eine höhere Aktivität aufweisen als wenn sie in der k-Phase vorliegen. Auch überrascht die erhöhte Selektivität der Acrylsäurebildung.

[0087] Ferner überrascht, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) bezüglich ihrer Verwendung als Katalysatoren für heterogen katalysierte Gasphasenoxidationen von Propan zu Acrylsäure von befriedigender Stabilität sind.

[0088] Selbstredend können die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) auch in mit feinteiligen, z. B. kolloidalen, Materialien, wie Silicumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Nioboxid, verdünnter Form im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

[0089] Das Verdünnungsmassenverhältnis kann dabei bis zu 9 (Verdüner): 1 (Aktivmasse) betragen. D. h., mögliche Verdünnungsmassenverhältnisse betragen z. B. 6 (Verdüner): 1 (Aktivmasse) und 3 (Verdüner): 1 (Aktivmasse). Die Einarbeitung der Verdüner kann vor und/oder nach der Calcination erfolgen. Erfolgt die Einarbeitung vor der Calcination, muß der Verdüner so gewählt werden, dass er bei der Calcination als solcher im wesentlichen erhalten bleibt. Dies ist z. B. im Fall von bei entsprechend hohen Temperaturen gebrannten Oxiden in der Regel gegeben.

[0090] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen eignen sich auch als Katalysatoren zur gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Methacrylsäure aus deren C<sub>4</sub>-Vorläufern wie z. B. n-Butan oder iso-Butan.

[0091] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidmassen (I) eignen sich auch zur gasphasenkatalytischen Oxidation von Acrolein und von Propen zu Acrylsäure sowie von Methacrolein und anderen C<sub>4</sub>-Vorläufern wie z. B. iso-Buten oder iso-Butan zu Methacrylsäure. Selbstredend sind sie auch für die gasphasenkatalytische Ammonoxidation von Propen und/oder Propan zu Acrylnitril geeignet. Beim erfindungsgemäßen Verfahren verbrauchte Katalysatoren können durch beschicken mit sauerstoffhaltigen Gasen, z. B. Luft oder an Sauerstoff entreicherte oder angereicherte Luft, denen auch Wasserdampf zugesetzt sein kann, bei Temperaturen  $\leq$  Reaktionstemperatur mehrfach regeneriert werden.

#### Beispiele

#### A) Herstellung von Katalysatoren

#### a) Vergleich

[0092] 1. In 6000 ml Wasser, das eine Temperatur von 80°C aufwies, wurden unter Rühren 706,2 g Ammoniumheptamolybdat mit einem MoO<sub>3</sub>-Gehalt von 81,53 Gew.-% (Idealzusammensetzung: (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O, Fa. Starck) gelöst. Unter Aufrechterhaltung der 80°C wurden der resultierenden klaren farblosen Lösung unter weiterem Rühren nacheinander zunächst 141,0 g Ammoniummetavanadat (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt von 77,4 Gew.-%, Idealzusammensetzung: NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, Fa. G. f. E. Nürnberg) und anschließend 211,28 g Tellursäure (99 Gew.-% H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>, Fa. Fluka) zugesetzt. Dabei wurde eine Lösung A erhalten. Die Lösung A ließ man auf 30°C abkühlen. In die auf 30°C abgekühlte, klare und rot gefärbte Lösung A wurde unter weiterem Rühren und unter Aufrechterhaltung der 30°C eine wässrige Nioboxalat Lösung, bestehend aus 221,28 g Nioboxalat (Fa. H. C. Starck, DE-Goslar, Nb-Gehalt = 20,1 Gew.-%) und 2000 ml 30°C aufweisendem Wasser, zugegeben.

[0093] Die erhaltene Mischung wurde in einem Sprühtrockner (Gerät der Fa. Niro, DE, T<sup>in</sup> = 350°C, T<sup>aus</sup> = 105°C) getrocknet. 150 g des resultierenden Feststoffs wurden in einem Drehkugelfofen gemäß Fig. 1 (Quarzglaskugel mit 1 Liter Innenvolumen; 1 = Ofengehäuse, 2 = Drehkolben, 3 = beheizter Raum, 4 = Stickstoff-/Luftstrom) unter Luft (10 l/h) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°C/min. von 25°C auf 275°C erhitzt. Daran unmittelbar anschließend wurde unter molekularem Stickstoffstrom (10 NI/h) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2°C/min. von 275°C auf 650°C erhitzt und bei dieser Temperatur unter dem Stickstoffstrom 6 h gehalten. Anschließend wurde unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstromes durch sich selbst überlassen auf 25°C abgekühlt.

[0094] Das calcinierte schwarze Material M wies die chemische Zusammensetzung Mo<sub>1,0</sub>V<sub>0,33</sub>Te<sub>0,14</sub>Nb<sub>0,11</sub>O<sub>x</sub> auf. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Fig. 2. Es weist ein Gemisch aus i- und k-Phase aus. Das Verhältnis R beträgt 0,35.

[0095] Das calcinierte Material wurde in einer Retsch-Mühle (Zentrifugalmühle, Typ ZM 100, Fa. Retsch, DE) gemahlen (Korngröße  $\leq$  0,12 mm).

[0096] 75 g des resultierenden Pulvers wurden auf 162 g kugelförmige Trägerkörper mit einem Durchmesser von 2,2–3,2 mm (R<sub>z</sub> = 45 µm, Trägermaterial = Steatit der Fa. Ceramtec, DE, Porengesamtvolumen des Trägers  $\leq$  1 Vol.-% bezogen auf das Trägergesamtvolumen) aufgebracht. Dazu wurde der Träger in einer Dragiertrommel mit 2 l Innenvolumen (Neigungswinkel der Trommelmittellachse gegen die Horizontale = 30°) vorgelegt. Die Trommel wurde mit 25 Umdrehungen je Minute in Rotation versetzt. Über eine mit 300 NI/h Druckluft betriebene Zerstäuberdüse wurden über 60 min. hinweg ca. 30 ml eines Gemisches aus Glycerin und Wasser (Gewichtsverhältnis Glycerin: Wasser = 1 : 3) auf den Träger gesprüht. Die Düse war dabei derart installiert, daß der Sprühkegel die in der Trommel durch Mitnahmebleche an den obersten Punkt der geneigten Trommel beförderten Trägerkörper in der oberen Hälfte der Abrollstrecke benetzte. Das feinteilige Aktivmassenpulver wurde über eine Pulverschnecke in die Trommel eingetragen, wobei der Punkt der Pulverzugabe innerhalb der Abrollstrecke oder unterhalb des Sprühkegels lag. Durch die periodische Wiederholung von Benetzung und Pulveraufdosierung wurde der grundbeschichtete Trägerkörper in der darauffolgenden Periode selbst

zum Trägerkörper.

[0097] Nach Abschluß der Beschichtung wurde der beschichtete Trägerkörper während 16 Stunden bei 120°C im Umluftrockenschrank (Firma Binder, DE, Innenvolumen 53 l) getrocknet. Glycerin wurde durch eine sich daran anschließende zweistündige Wärmebehandlung bei 150°C unter Luft entfernt. Es wurde ein Vergleichs-Schalenkatalysator Sa erhalten.

#### b) Vergleich

[0098] 128,0 g Ammoniummetavanadat ( $V_2O_5$ -Gehalt von 77,4 Gew.-% Idealzusammensetzung:  $NH_4VO_3$ , Fa. G. f. E. Nürnberg) wurden bei 80°C in 2925 ml Wasser in einem Edelstahlbehälter gelöst. Es entstand eine gelblich klare Lösung, die auf 60°C abgekühlt wurde. Zu dieser Lösung wurden dann nacheinander unter Aufrechterhaltung der 60°C 304,5 g Tellursäure (99 Gew.-%  $H_6TeO_6$ , Fa. Fluka) und 585,0 g Ammoniumheptamolybdat (81,53 Gew.-%  $MoO_3$ , Fa. Starck, Idealzusammensetzung:  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ) unter Rühren zugegeben. Es entstand eine tiefrote Lösung A, die auf 30°C abgekühlt wurde. In einem zweiten Edelstahlbehälter wurden davon getrennt 69,6 g Niobsäure (Nb-Gehalt 48,6 Gew.-%, Fa. Starck) zusammen mit 343,5 g Oxalsäuredihydrat bei 60°C in 750 ml Wasser gelöst. Es wurde eine Lösung B erhalten, die auf 30°C abgekühlt wurde. Die Lösungen A und B wurden bei 30°C vereinigt, wobei die Lösung B in die Lösung A eingerührt wurde. Die Zugabe erfolgte über einen Zeitraum von 3 Minuten. Es entstand eine orangerote Suspension. Diese Suspension wurde anschließend sprühtrocknet (Sprühturm der Fa. Nipolosa; die Temperatur des Vorlagebehälters wurde auf 30°C gehalten,  $T^{ein} = 330^\circ C$ ,  $T^{aus} = 110^\circ C$ ; Trocknungsdauer: 2 h). Das resultierende Sprühtrocknungsgut war ein homogenes Pulver von olivgrüner Farbe.

[0099] 100 g des Sprühpulvers wurden in einem Drehkugelofen gemäß Fig. 1 calciniert. Dazu wurde zunächst innerhalb von 27,5 min von 25°C unter einem Luftstrom von 50 NI/h auf 275°C linear aufgeheizt und diese Temperatur während 1 h unter Aufrechterhaltung des Luftstromes gehalten. Anschließend wurde der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom von 50 NI/h ersetzt und innerhalb von 32,5 min. linear von 275°C auf 600°C aufgeheizt. Diese Temperatur und der Stickstoffstrom wurden 2 h gehalten. Abschließend wurde unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstroms durch sich selbst überlassen auf 25°C abgekühlt. Das calcinierte Material wurde anschließend in einer Retsch-Mühle (Zentrifugalmühle, Typ ZM 100, Fa. Retsch, DE) gemahlen (Korngröße  $\leq 0,12$  mm). Es resultierte ein schwarzes Pulver der chemischen Zusammensetzung  $Mo_{1,0}V_{0,33}Te_{0,41}Nb_{0,11}O_x$ . Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Fig. 3 ( $R = 0$ ). Es weist im wesentlichen reine k-Phase aus. Mit 75 g des Pulvers wurde wie in a) ein Vergleichs-Schalenkatalysator Sb hergestellt.

#### c) Erfindungsgemäß

[0100] Zunächst wurden 230 g des schwarzen calcinierten Materials M aus a) hergestellt. Diese wurden bei 70°C in 2300 g einer 10 gew.-%igen wäßrigen Salpetersäure ( $HNO_3$ ) gegeben und die erhaltene Suspension während 7 h unter Aufrechterhaltung der 70°C gerührt. Dann wurde auf 25°C abgekühlt. Der in der schwarzen Suspension befindliche Feststoff wurde durch Filtration von der wäßrigen Phase getrennt, mit Wasser frei von Nitrat gewaschen und anschließend in einem Umluftrockenschrank bei 120°C über Nacht getrocknet. Von den eingesetzten 230 g verblieben nach der vorstehend beschriebenen Behandlung 181,4 g (= 78,7 Gew.-%). Die chemische Analyse des erhaltenen Feststoffs ergab die Zusammensetzung  $Mo_{1,0}V_{0,26}Te_{0,09}Nb_{0,14}O_x$ . Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Fig. 4. Es weist ausschließlich i-Phase aus. Das Verhältnis R beträgt 0,74.

[0101] Anschließend wurde das getrocknete Material wie in a) in einer Retsch-Mühle gemahlen (Korngröße  $\leq 0,12$  mm) und wie in a) zu einem erfindungsgemäß zu verwendenden Schalenkatalysator Sc verarbeitet.

#### d) Erfindungsgemäß

[0102] Es wurde wie unter c) beschrieben ein Schalenkatalysator Sd hergestellt. Anstelle von 10 gew.-%iger wäßriger Salpetersäure wurde jedoch eine 20 gew.-%ige wäßrige Salpetersäure verwendet. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Fig. 5. Es weist ausschließlich i-Phase aus. Das Verhältnis R beträgt 0,74.

#### e) Erfindungsgemäß

[0103] Es wurde wie unter c) beschrieben ein Schalenkatalysator Se hergestellt. Anstelle von 10 gew.-%iger wäßriger Salpetersäure wurde jedoch eine 30 gew.-%ige wäßrige Salpetersäure verwendet. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Fig. 6. Es weist ausschließlich i-Phase aus. Das Verhältnis R beträgt 0,73.

#### B) Testung der Katalysatoren

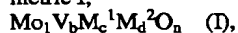
[0104] Mit den Schalenkatalysatoren aus A) wurde jeweils ein Reaktionsrohr (Länge: 140 cm) aus V2A Stahl (Außendurchmesser = 60 mm, Innendurchmesser = 8,5 mm) beschickt. Die Beschickungslänge wurde zu 52 cm gewählt. Eine Vorschüttung von 30 cm Länge aus Steatitkugeln (Durchmesser: 2,2–3,2 mm, Firma Ceramtec) diente der Anwärmung des Reaktionsgasausgangsgemisches. Mit denselben Steatitkugeln wurde das Reaktionsrohr nach der Katalysatorzone abschließend aufgefüllt. Das Reaktionsrohr wurde von außen auf seiner ganzen Länge mittels elektrischer Heizmatten beheizt. Die Mattentemperatur wurde zu 340°C gewählt. Die Reaktion wurde bei einem Druck von 2 bar absolut, einer Verweilzeit (bezogen auf die Katalysator-Schüttung) von 2,4 s mit einem Feed (Reaktionsgasausgangsgemisch) der molaren Zusammensetzung Propan : Luft : Wasser = 1 : 15 : 14 durchgeführt. In Abhängigkeit vom verwendeten Schalenkatalysator wurden die in der Tabelle aufgelisteten Ergebnisse erzielt. U [mol-%] = Propanumsatz bei einfachem Reaktionsrohrdurchgang. S [mol-%] = Selektivität der Acrylsäurebildung bei einfachem Reaktionsrohrdurchgang.

Tabelle

Schalenkatalysator	U [mol-%]	S [mol-%]
Sa	12	40
Sb	5	12
Sc	18	69
Sd	28	72
Se	24	67

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan mit molekularem Sauerstoff bei erhöhter Temperatur an wenigstens einer Multimetalloxidmasse der allgemeinen Stöchiometrie I,



mit

$\text{M}^1 = \text{Te}$  und/oder  $\text{Sb}$ ,

$\text{M}^2 =$  wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si und In,

$b = 0,01$  bis 1,

$c = > 0$  bis 1,

$d = > 0$  bis 1 und

$n =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

deren Röntgendiffraktogramm Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln ( $2\Theta$ )  $22,2 \pm 0,4^\circ$  (h),  $27,3 \pm 0,4^\circ$  (i) und  $28,2 \pm 0,4^\circ$  (k) liegen, wobei der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens  $0,5^\circ$  aufweist,

die Intensität  $P_i$  des Beugungsreflexes i und die Intensität  $P_k$  des Beugungsreflexes k die Beziehung  $0,65 \leq R \leq 0,85$  erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils  $\leq 1^\circ$  beträgt,

**dadurch gekennzeichnet**, daß die wenigstens eine Multimetalloxidmasse (I) eine solche ist, deren Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$  aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{M}^1 = \text{Te}$ .

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{M}^2 = \text{Nb}$ .

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $b = 0,1$  bis 0,6.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  $c = 0,01$  bis 1.

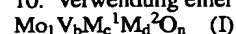
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  $d = 0,01$  bis 1.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß  $0,67 \leq R \leq 0,75$ .

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß  $R = 0,70$  bis 0,75.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es im Wirbelbett durchgeführt wird.

10. Verwendung einer Multimetalloxidmasse der allgemeinen Formel I,



mit

$\text{M}^1 = \text{Te}$  und/oder  $\text{Sb}$ ,

$\text{M}^2 =$  wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si und In,

$b = 0,01$  bis 1,

$c = > 0$  bis 1,

$d = > 0$  bis 1 und

$n =$  eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

deren Röntgendiffraktogramm Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln ( $2\Theta$ )  $22,2 \pm 0,4^\circ$  (h),  $27,3 \pm 0,4^\circ$  (i) und  $28,2 \pm 0,4^\circ$  (k) liegen, wobei der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens  $0,5^\circ$  aufweist,

die Intensität  $P_i$  des Beugungsreflexes i und die Intensität des Beugungsreflexes k die Beziehung  $0,65 \leq R \leq 0,85$  erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist,

die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils  $\leq 1^\circ$  beträgt, und

das Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$  aufweist,

# DE 101 19 933 A 1

als Katalysator für die gasphasenkatalytisch oxidative Herstellung von Acrylsäure aus Propan.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

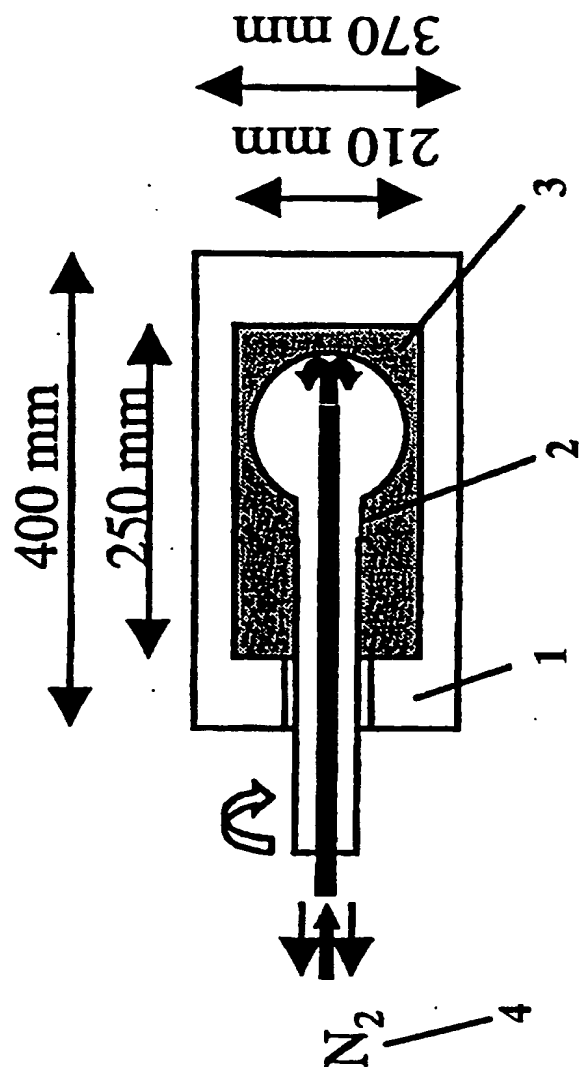


Fig. 1

**Fig. 2**

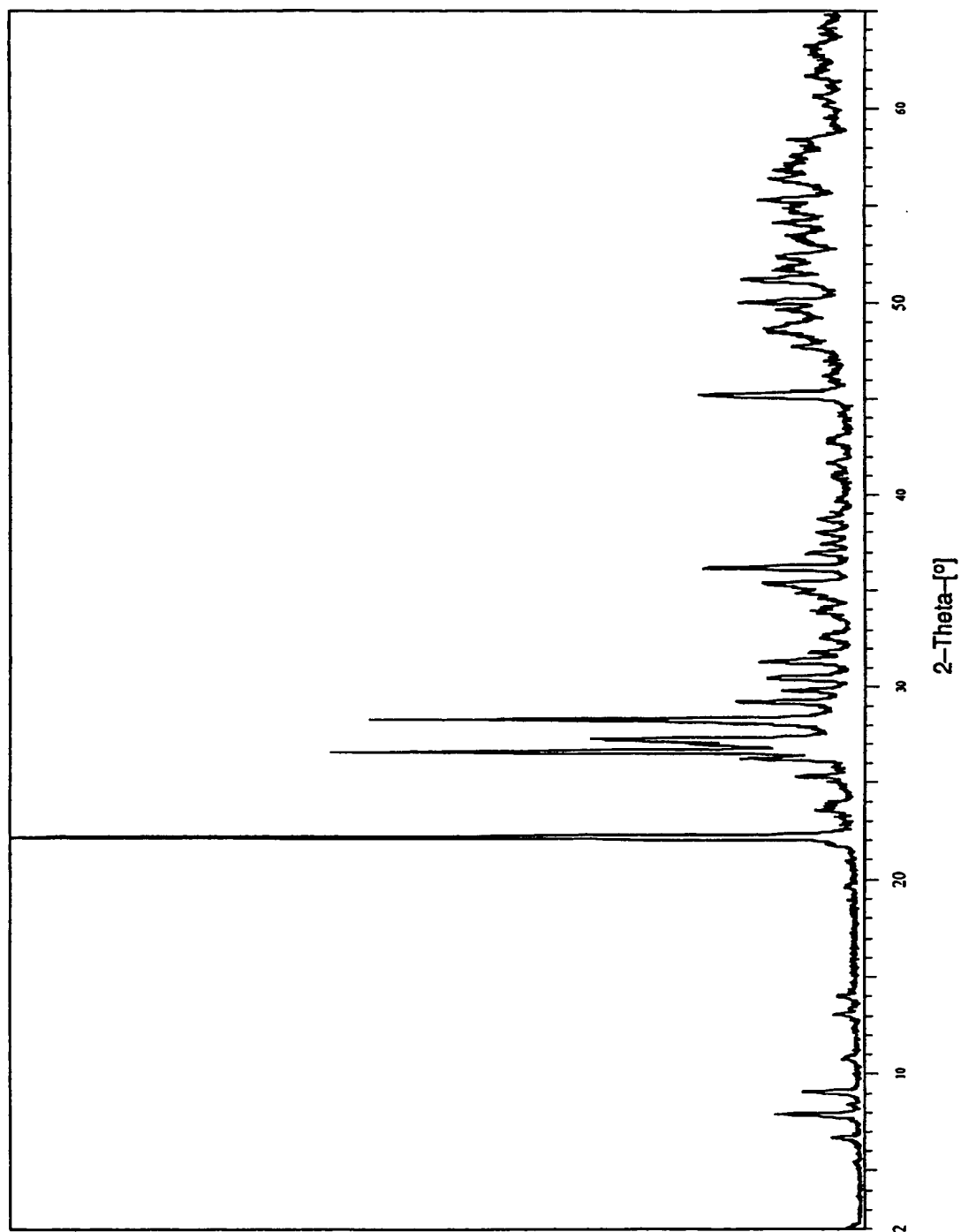


Fig. 3

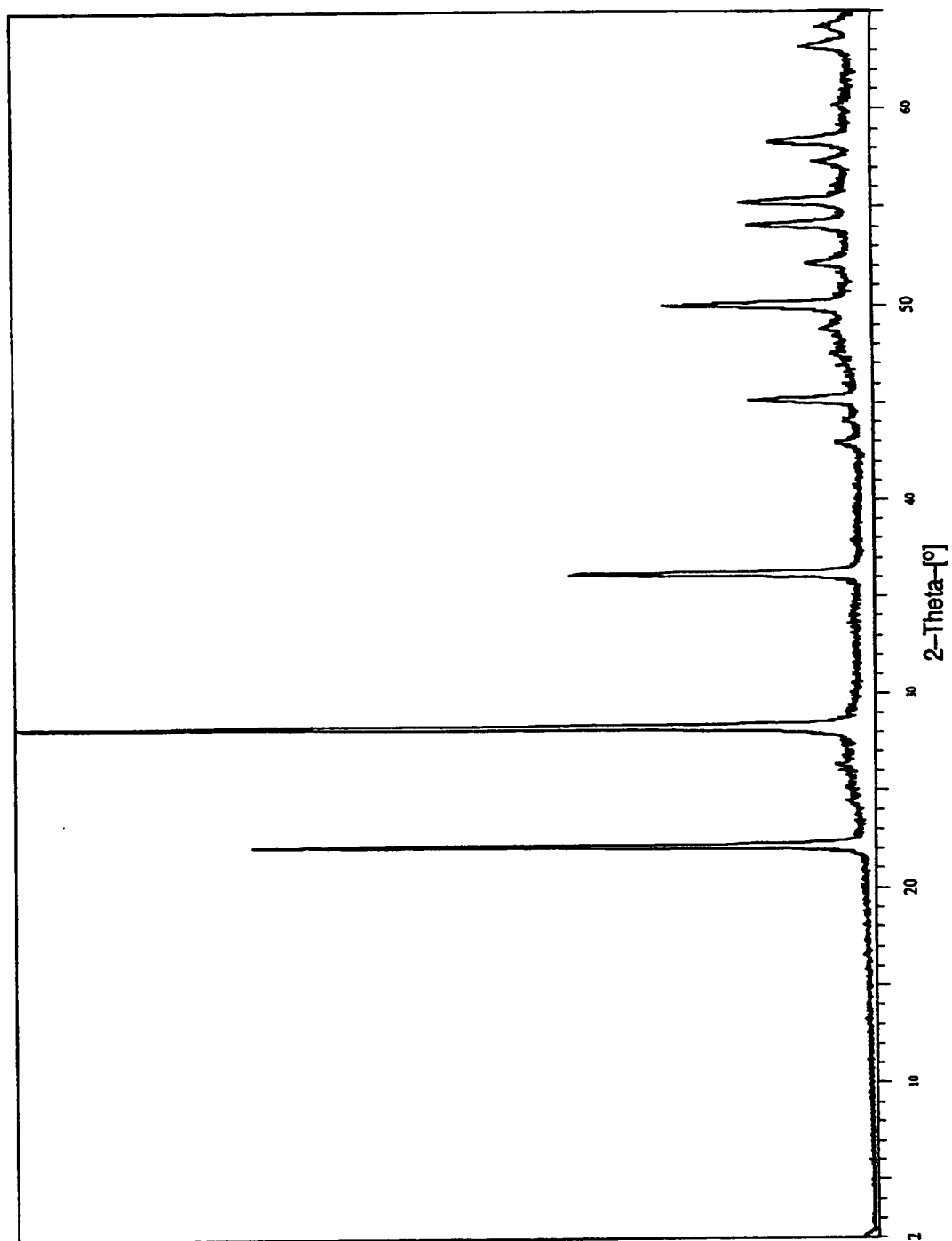




Fig. 4

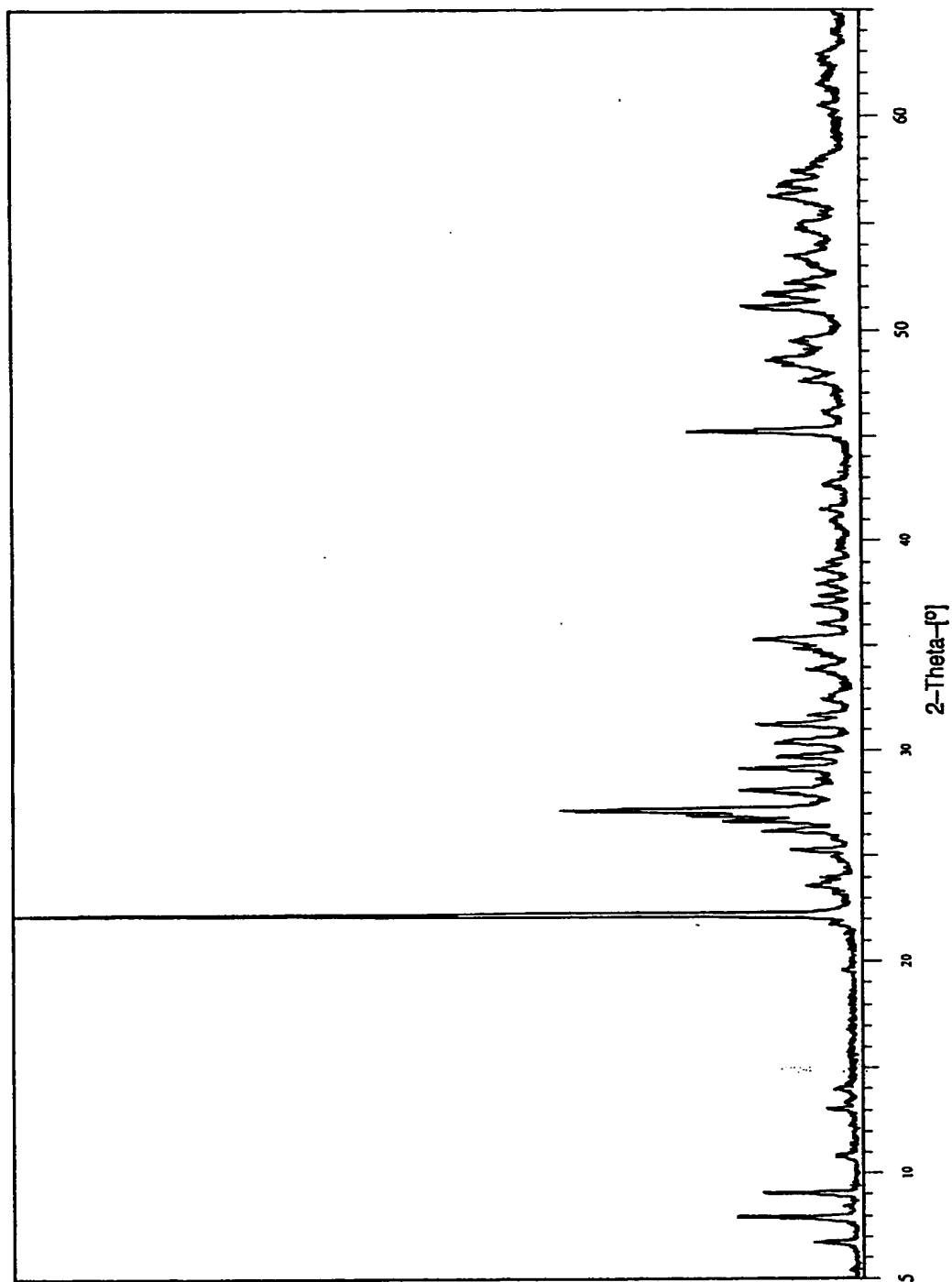


Fig. 5

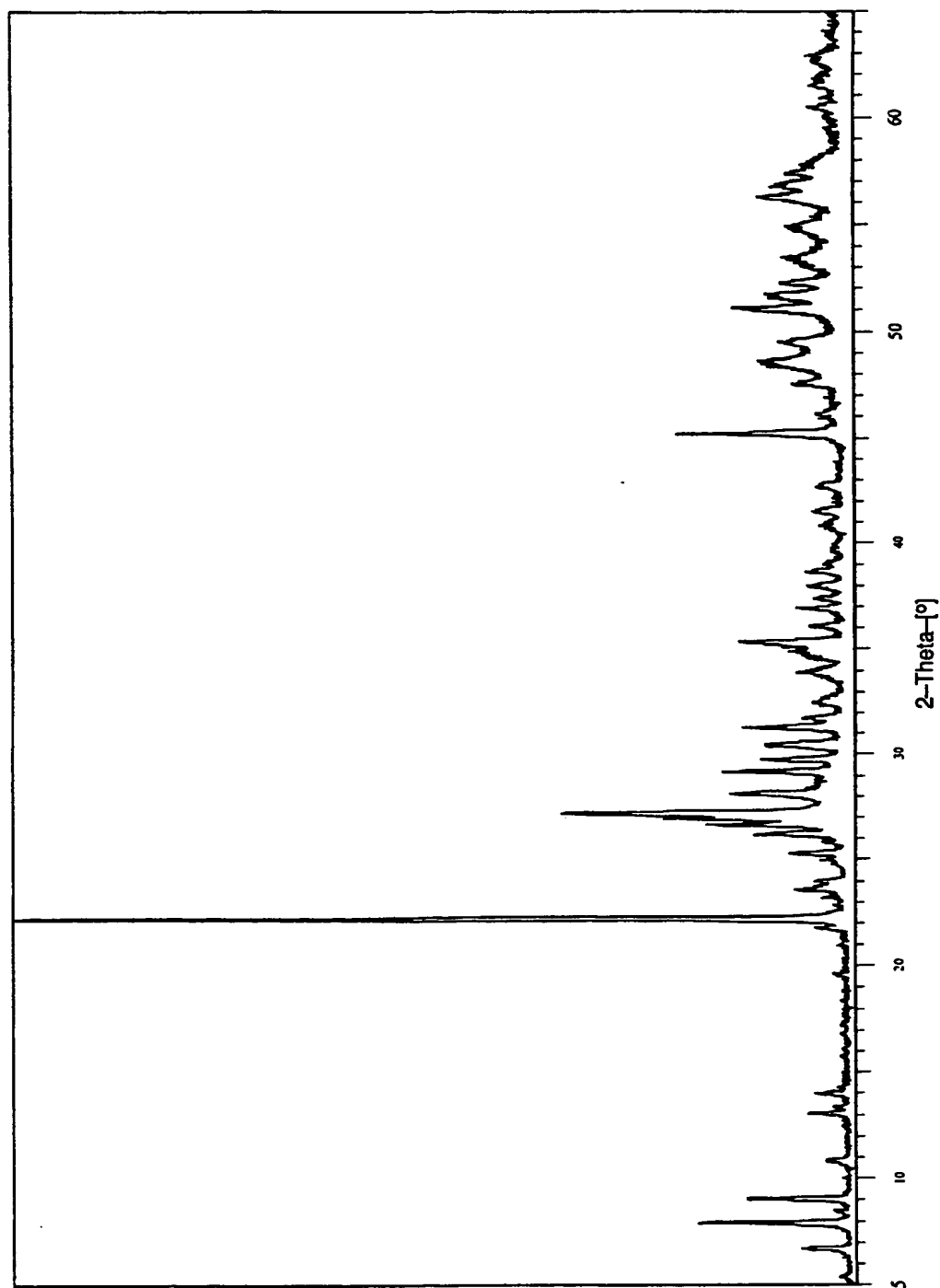


Fig. 6

